

THESES

présentées en vue d'obtenir le titre
de

DOCTEUR - INGÉNIEUR

par

François CŒURET

Ingénieur E. N. S. C. T.
Licencié ès-Sciences

**PREMIER SUJET : APPLICATION DES MÉTHODES ELECTROCHIMIQUES A
L'ÉTUDE DE LA FLUIDISATION LIQUIDE.**

DEUXIÈME SUJET : PROPOSITION DE LA FACULTÉ.

Soutenues le Février 1967 devant la commission d'examen

Président : M. R. GIBERT
Examineurs : MM. P. LE GOFF
J. VILLERMAUX

THESES

présentées en vue d'obtenir le titre

de

DOCTEUR - INGÉNIEUR

par

François CŒURET

Ingénieur E. N. S. C. T.

Licencié ès-Sciences

**PREMIER SUJET : APPLICATION DES MÉTHODES ELECTROCHIMIQUES A
L'ÉTUDE DE LA FLUIDISATION LIQUIDE.**

DEUXIÈME SUJET : PROPOSITION DE LA FACULTÉ.

Soutenues le Février 1967 devant la commission d'examen

Président : M. R. GIBERT

Examineurs : MM. P. LE GOFF
J. VILLERMAUX



Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41555020_0022

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - ROUBAULT.Professeurs honoraires : MM. CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET.PROFESSEURS

MM.	DELSARTE	Analyse supérieure	MANGENOT	Botanique
	ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
	CAPELLE	Mécanique rationnelle	BONVALET	Mécanique appliquée
	VEILLET	Biologie animale	HADNI	Physique
	BARRIOL	Chimie théorique	* BASTICK	Chimie
	BIZETTE	Physique	DUCHAUFOR	Pédologie
	GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
	GIBERT	Chimie physique	NEEL	Chimie organique
	LEGRAS	Mécanique rationnelle		industrielle
	BOLFA	Minéralogie et	BERNARD	Géologie appliquée
		cristallographie	* CHAMPIER	Physique
	NICLAUSE	Chimie	* GAY	Chimie biologique
	FAIVRE	Physique appliquée	STEPHAN	Zoologie
	AUBRY	Chimie minérale	* CONDE	Zoologie
	COPPENS	Radiogéologie	* WERNER	Botanique
	DUVAL	Chimie	EYMARD	Calcul différentiel et
	FRUHLING	Physique		intégral
	HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie organique
	LE GOFF	Génie chimique	Mme HERVE	Méthodes Mathématiques
	SUHNER	Physique expérimentale		de la physique
	CHAPON	Chimie biologique	* GOSSE	Mécanique physique
	HEROLD	Chimie minérale industrielle	FELDEN	Physique
	SCHWARTZ B.	Exploitation minière	* DAVOINE	Physique (ENSMIN)
	* MALAPRADE	Chimie	N....	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme	BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal)	MARTIN	Chimie M.P.C.
MM.	GUDEFIN	Physique	PAULMIER	Mécanique expérimentale
	ROCCI	Géologie	VILLERMAUX	Génie chimique
	VUILLAUME	Psychophysiologie	PROTAS	Minéralogie
	FRENTZ	Biologie animale	JOZEFOWICZ	Physico-chimie
	HORN	Physique propédeutique	JURAIN	Géologie (S.P.C.N.)
	LAFON	Physique (I.S.I.N.)	COURTILLOT	Mécanique des fluides
	MARI	Chimie (I.S.I.N.)	METCHE	Biochimie appliquée
	AUROUZE	Géologie		(Brasserie)
	DEVOT	Physique du solide		
	FLECHON	Physique M.P.C.		
Mlle	HUET	Mathématiques S.P.C.N.		
	VIGNES	Métallurgie		
	BALESDENT	Thermodynamique chimique	N....	Probabilités et
		appliquée		statistiques
	BLAZY	Minéralogie appliquée	N....	Mécanique (I.S.I.N.)
		(E.N.S.G.)	N....	Mathématiques
	JANOT	Physique M.P.C. (Epinal)	N....	Mathématiques M.P.C.
	JACQUIN	Pédologie et chimie agricole	N....	Mathématiques S.P.C.N.
	MAINARD	Physique M.G.P.	N....	Mathématiques appliquées
	CACHAN	Entomologie appliquée	N....	Physiologie animale
		(E.N.S.A.)	N....	Mathématiques M.P.

* Professeur titulaire à titre personnel

APPLICATION DES METHODES
ELECTROCHIMIQUES A L'ETUDE
DE LA FLUIDISATION LIQUIDE.

A V A N T - P R O P O S

Le présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur LE GOFF, dans son laboratoire de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques. Nous tenons à exprimer ici toute notre reconnaissance à Monsieur le Professeur LE GOFF pour les conseils éclairés qu'il nous a sans cesse prodigués et la formation qu'il nous a fait acquérir.

Nous remercions Monsieur le Professeur GIBERT d'avoir bien voulu accepter la présidence de notre jury d'examen, et Monsieur VILLERMAUX, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences, qui a également bien voulu accepter de faire partie de ce jury.

En la personne de Monsieur LONG, Directeur aux Services Centraux de Recherche de la Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, et de Monsieur de LACHEISSERIE, qui ont suivi notre travail, nous exprimons notre gratitude à la Société d'Ugine pour l'aide matérielle qu'elle nous a accordée.

Nos remerciements s'adressent aussi à notre Chef de groupe, Monsieur VERGNES, Maître-Assistant à la Faculté des Sciences.

Nous ne saurions trop remercier tout le personnel technique et administratif du laboratoire.

Nous garderons un excellent souvenir de tous.

* * * * *

-

I N T R O D U C T I O N

On imagine volontiers l'intérêt qu'il y aurait à disposer d'une méthode pouvant servir à la fois à étudier l'hydrodynamique locale d'un lit fluidisé, le transfert vers des surfaces d'échanges et surtout l'influence du premier phénomène sur le second.

C'est une telle technique que nous nous sommes efforcés de mettre au point dans le cas particulier de la fluidisation par un liquide.

Un premier Chapitre, consacré à l'étude bibliographique de la dynamique et du transfert en lit fluidisé, fera en effet apparaître la nécessité d'un certain nombre d'informations dans ce domaine de la fluidisation liquide. Cette analyse nous conduira ainsi à proposer notre méthode expérimentale dont la description fera l'objet du second Chapitre.

Le troisième Chapitre sera consacré aux données concernant l'hydrodynamique du lit, tandis que le quatrième se rapportera au transfert de matière.

Un cinquième Chapitre étudiera l'influence de l'agitation du solide sur le transfert de matière.

A partir des résultats obtenus, on proposera, dans un dernier Chapitre, une application électrochimique des lits fluidisés liquides-solides. Cette application a fait l'objet du brevet français "Perfectionnement aux procédés d'Electrolyse".

C H A P I T R E I

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

1 - INTRODUCTION.

Les avantages indéniables de la fluidisation ont conduit à l'utilisation sans cesse croissante des réacteurs à lits fluidisés. Ces derniers emploient très fréquemment les systèmes gaz-solides dans lesquels le solide agit soit comme catalyseur d'une réaction gaz-gaz, soit en tant que phase réagissante. Comme les réactions commercialement importantes se font le plus souvent à haute température et qu'il convient de maintenir la température dans les limites désirées, il faut évacuer ou fournir des calories au système.

Il était donc nécessaire de connaître avec précision le mécanisme de transfert de chaleur dans les lits fluidisés.

D'autre part, l'existence d'hétérogénéités dans ces lits fluidisés par gaz et la nécessité d'avoir des lits homogènes pour assurer un bon contact entre fluide et solide, ont été responsables de l'orientation des travaux vers l'étude des hétérogénéités en lit fluidisé.

En résumé, deux directions de recherche apparaissent dans la littérature, l'une se consacrant aux hétérogénéités, l'autre aux phénomènes de transfert. Ces études ont porté principalement sur des lits fluidisés par gaz; les lits fluidisés liquides-solides qui n'ont encore eu que des applications industrielles restreintes, n'ont fait l'objet que d'un nombre assez limité de travaux.

Nous verrons successivement l'état de la recherche actuelle dans ces deux domaines en insistant principalement sur la fluidisation liquide.

2 - DYNAMIQUE DES LITS FLUIDISES.

2-1 - Généralités

Le comportement d'un lit fluidisé peut être différent suivant le type et la vitesse du fluide, la nature, la forme, et la dimension des particules. Dès le début de la fluidisation on a considéré du point de vue hydrodynamique, deux types de fluidisation :

- la fluidisation dite "hétérogène", caractérisée par l'existence d'agrégats de solide et le passage du fluide sous forme de bulles dont les dimensions sont importantes vis-à-vis des particules.
- la fluidisation dite "homogène" dans laquelle le solide apparaît comme uniformément distribué dans le fluide.

Si le premier type s'observe fréquemment lorsque le fluide est un gaz et le deuxième lorsqu'on utilise un liquide, la distinction n'est pas nette. Ainsi, CAIRNS et PRAUSNITZ (C1) observent au cours de la fluidisation de billes de plomb par un liquide, des perturbations analogues à des bulles. Le travail de SIMPSON et RODGER (S4) montre qu'il n'y a pas de différence essentielle entre la fluidisation de particules lourdes par un liquide et la fluidisation de solides légers par un gaz. Le nombre de Froude que WILHELM et KWAUK (W3) avaient introduit comme critère de fluidisation a laissé progressivement place à la notion de dimension des hétérogénéités relativement aux particules.

Dans une récente étude, GOLDSCHMIDT (G4) a mis en évidence l'évolution de la recherche actuelle depuis les études globales du début de la fluidisation vers des études de plus en plus poussées de la texture des lits fluidisés. En raison de leur importance pratique, les lits fluidisés gazeux font l'objet de la majorité des travaux.

Dans un premier paragraphe, nous donnerons les principales méthodes employées en fluidisation, puis dans un second paragraphe, les divers critères d'homogénéité. Les paragraphes suivants seront consacrés à la dynamique du lit homogène.

2-2 - Techniques expérimentales

Chaque méthode d'étude du lit fluidisé repose sur la mesure d'une grandeur physique fonction de l'homogénéité du lit et pouvant la définir. Elle conduit à la définition d'une qualité de la fluidisation.

Afin de les comparer plus aisément, nous avons rassemblé au tableau I les principales parmi ces méthodes.

La plupart de ces techniques intéressantes ont un défaut commun qui est de nécessiter l'introduction d'un instrument dans le lit. Les mesures locales qu'elles permettent, peuvent fournir de précieux renseignements, alors que des mesures globales par des dispositifs externes ne sont pas aisées à interpréter sans ambiguïté.

Dans le tableau T1 nous avons également donné les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode, ainsi que ses limitations d'emploi.

2-3 - Critères d'évaluation de l'homogénéité des lits fluidisés

Les auteurs ont été amenés à faire choix d'un critère pouvant caractériser la structure des lits fluidisés. D'après ce critère, on peut classer les travaux de la manière suivante :

a - Parmi les auteurs, les uns (B3, F1, G8) caractérisent la structure du lit par la fraction de vide dans le lit, sans toutefois introduire de critère quantitatif pour évaluer la nature structurale.

b - D'autres - la majorité - introduisent des coefficients de non uniformité. Ainsi, MORSE et BALLOU (M7), SHUSTER et KISLIAK (S3) et plusieurs autres (M1, D6, L1, B6) ont défini un index d'uniformité ou de qualité basé sur la déviation pour cent d'une propriété quelconque divisée par la fréquence des bulles.

Seuls, SCHÜGERL, MERZ et FETTING (S1) ainsi que DOTSON (D6), ne divisent pas par la fréquence des bulles, mais rapportent la variation pour cent de la densité à la densité moyenne, définissant ainsi l'intensité relative des fluctuations de densité.

c - Se basant sur des considérations d'ordre cinétique, RUCKENTEIN (R16) caractérise le mélangeage du fluide et des particules par l'écart-type σ des fluctuations de porosité. L'écart de la porosité moyenne du lit à celle d'un lit parfaitement homogène, est une mesure de l'uniformité de dispersion des particules solides dans le fluide.

Les résultats de ces travaux qui, rappelons-le, se rapportent presque exclusivement à la fluidisation gazeuse, ont fait l'objet de l'analyse bibliographique de D. GOLDSCHMIDT (G4).

	GRANDEUR MESUREE	DISPO SITIF.	SYSTEME	DISCUSSION	REFERENCES
ABSORPTION DE RAYONNEMENT VISIBLE OU NON	Intensité de rayonnement	(E)	(G) (L)	- mesures globales - fluidisation non perturbée - méthode lente et onéreuse - réacteur transparent - réacteur de faible diamètre	B1, B4, B6, B9 F1, G9, H1, R6 S3, Y1
CINEMA T O- -GRAPHIE	Vitesse de la particule	(E)	(G) (L)	- laborieuse - en lumière visible, études des grains près de la paroi.	F2, L2, M2, M3, V3
CAPACIMETRIE	Capacité diélectrique	(I) (E)	(G)	- permet des mesures locales - limitée aux matériaux peu conducteurs. - dépouillement d'enregistrements.	A2, B2, B3, D6, L1, M1, M7
CONDUCTI- METRIE	Conductance électrique	(I) (E)	(G)	- simplicité d'emploi - phénomènes parasites - solide et fluide de conductivité différente.	G5, H4, J4, R5
VARIATION DE PRESSION	Pression statique	(I) (E)	(G) (L)	- suppose expansion uniforme du lit. - souvent difficile à mettre en oeuvre.	S3, A1, R3, R7, M6, T1
ACOUSTIQUE	Intensité du son	(I)	(G)	- peu commode - très sensible aux phénomènes secondaires.	G2, G8
PIEZO- ELECTRIQUE	Intensité et fréquence des impacts sur sur plaque	(I)	(G)	- séduisante dans son principe - peu employée jusqu'alors.	G3, G6

Tableau T 1 : METHODES D'ETUDE DU LIT FLUIDISE

(I)=interne; (E)=Externe; (G)=gazeux; (L)=liquide.

2-4 - La notion de stabilité des lits fluidisés

Des considérations théoriques montrent que les lits fluidisés sont essentiellement instables : une perturbation qui apparaîtrait à la base du lit irait en s'amplifiant à mesure qu'elle se déplace vers le sommet du lit.

Ainsi, JACKSON (J1), à partir des équations du mouvement de la particule et du fluide, arrive à la conclusion que l'état de fluidisation uniforme est instable. Des perturbations pourraient se développer même dans les lits fluidisés liquides pourvu que ces derniers soient suffisamment profonds. Seule, la vitesse de développement de ces instabilités varierait suivant le type de fluidisation, amenant ainsi la distinction entre fluidisation "particulaire" et fluidisation "par agrégats".

Examinant la stabilité des lits fluidisés du point de vue théorique, PIGFORD et BARON (P1) montrent que la notion d'instabilité est inhérente à un système de particules fluidisées en ce qui concerne des petites variations de densité le long de la verticale. La cause de cette instabilité résiderait dans l'inertie du fluide et du solide et l'amplitude de ces perturbations croîtrait exponentiellement en fonction du temps.

Cependant, RUCKENSTEIN (R13) conclut que l'instabilité d'une formation homogène est plus faible dans la fluidisation par des liquides. TEOREANU (T1) explique l'aspect hétérogène des lits fluidisés gazeux par l'existence de considérables forces interparticulaires; lorsque ces dernières sont faibles, c'est l'instabilité de la structure ordonnée du lit qui serait responsable des hétérogénéités.

On a aussi montré que la structure homogène représentée par un ensemble de particules solides placées aux noeuds d'un réseau imaginaire est instable à toute perturbation, aussi bien à l'échelle de la particule (R13) que du point de vue macroscopique (J1).

Dans une étude rigoureuse, MURRAY (M8) décrit le phénomène au moyen d'un modèle mathématique; il arrive à la conclusion que les systèmes fluidisés sont instables aux petites perturbations d'origine interne.

Les lits fluidisés liquides-solides devraient donc contenir des "bulles" de liquide. Des observations visuelles montrent que ces bulles n'apparaissent pas fréquemment ou du moins elles ne sont pas évidentes à l'oeil de

l'observateur. Ceci rejoint la conclusion de HARRISON, DAVIDSON et KOCH (H3) qui, estimant la dimension maximale de stabilité d'une bulle, arrivent à conclure que tous les lits fluidisés contiennent des bulles, mais que pour les systèmes fluidisés liquides, elles sont petites (ou du même ordre de grandeur que le diamètre de la particule). Dans un livre récent, DAVIDSON et HARRISON (D2) décrivent leur modèle et développent particulièrement une analogie entre les bulles d'un lit fluidisé et des bulles de gaz dans un liquide.

2-5 - Les études de la dynamique du lit fluidisé homogène

En raison de leur profonde répercussion sur le déroulement d'une réaction chimique, le mouvement du fluide et celui du solide ont, en fluidisation gazeuse, fait l'objet de plusieurs études. Nous nous intéresserons surtout aux lits fluidisés par des liquides.

2-5-1 - Mouvement du fluide

Les méthodes expérimentales consistent à injecter un courant de fluide marqué en un point du lit fluidisé et à relever la répartition des concentrations de fluide marqué dans le lit fluidisé.

Après HANRATTY, LATINEN et WILHELM (H2) qui ont observé que le nombre de Péclet radial passait par une valeur minimale pour une porosité voisine de 0,7 quand l'échelle de la turbulence présente un maximum, CAIRNS et PRAUSNITZ (C1, C2) ont étudié le mélangeage du fluide dans les lits fluidisés liquides. Ces derniers auteurs arrivent à des conclusions semblables aux premiers en ce qui concerne l'existence d'une concentration critique du solide délimitant deux domaines où le type de circulation des particules serait différent. La densité des particules affecte l'échelle de la turbulence.

Dans une étude analogue, KRAMERS et ses coll. (K3) observent bien l'existence d'un maximum intermédiaire du coefficient de dispersion axial, mais il est peu prononcé. Ils suggèrent que la relation entre cette diffusivité longitudinale et la porosité est faite de deux contributions, dont l'une passerait par un maximum vers une porosité de 0,7.

Par contre, BRUINZEL, REMAN et VAN DER LAN (B11) ne trouvent pas que la diffusivité axiale est affectée par

la concentration des particules, mais leurs résultats présentent une grande dispersion.

L'effet du solide sur la turbulence dans un fluide a été étudié par KADA et HANRATTY (K1), mais dans un domaine de très faible concentration en solide; ils indiquent que le coefficient de dispersion dans le fluide dépend de la concentration en solides et du rapport de la vitesse relative des particules par rapport au fluide à la vitesse du fluide.

Le mouvement du fluide dans un lit fluidisé par un liquide est différent suivant le taux d'expansion de ce lit. Le mécanisme de ce processus est mal connu et en particulier, on manque d'éclaircissements sur la relation qui le lie au mouvement du solide.

2-5-2 - Mouvement du solide

Le mouvement des grains dans un lit fluidisé est souvent comparé à l'agitation moléculaire et on a essayé de transposer les résultats de la théorie cinétique des gaz au lit fluidisé (R4). Cette analogie a eu pour point de départ les résultats de quelques observations globales (B10).

On a développé la technique expérimentale de la cinématographie pour préciser le mouvement individuel des particules en étudiant leurs vitesses, d'abord près de la paroi (M2) puis au sein du lit. Mais la difficulté d'étudier le mouvement d'une seule particule à l'intérieur du lit n'a pas permis de connaître la distribution des vitesses des particules.

Il a été seulement possible de montrer que la vitesse d'agitation des particules augmentait avec la vitesse de l'écoulement (D4, T5) ce que précise l'observation visuelle des lits. D'autre part, les résultats de TODES et BONDAREVA (T4) révèlent l'existence d'un maximum de l'énergie d'agitation des particules par unité de volume.

Il demeure par conséquent une indétermination quant à la cinématique de la particule individuelle du lit fluidisé.

C'est pourquoi, les auteurs ont cherché à décrire le phénomène à l'aide d'un modèle de diffusion dans lequel on fait l'hypothèse d'une distribution des vitesses. L'application de ce modèle aux résultats expérimentaux sera

une première vérification de la validité de la distribution choisie.

Ainsi, MUSIL et STEIDL (M9) étudient les possibilités d'application du modèle de diffusion aux particules solides du lit fluidisé homogène. En particulier, ils font remarquer que l'hypothèse principale est de considérer les particules comme totalement indépendantes l'une de l'autre dans leurs mouvements.

Ce modèle a servi de base à plusieurs chercheurs (M2, M4). Cependant, on ne dit pas si les valeurs des diffusivités déduites des expériences sont compatibles avec le modèle et, par conséquent, on ne sait pas si la cinématique des particules satisfait avec suffisamment de précision au modèle de diffusion.

2-5-3 - Les modèles du lit homogène

Les relations entre le mouvement des particules solides dans le lit fluidisé et l'hydrodynamique de l'écoulement du liquide sont peu connues. Pour préciser cette dernière, on a imaginé de décrire le mouvement des grains par l'un ou l'autre des modèles suivants :

a - un mouvement chaotique analogue au chaos moléculaire et pour lequel il existe une égale probabilité de l'existence de la particule en tout point du lit fluidisé. C'est le modèle de diffusion préalablement cité. Il a été récemment appliqué au lit homogène par HOUGHTON (H6).

b - un mouvement oscillatoire autour de positions moyennes qui occupent les noeuds d'un réseau spatial simple.

Par exemple, l'analogie "macroscopique" entre un lit fluidisé homogène et un liquide, a conduit FURUKAWA et OHMAE (F3) à proposer une théorie "microscopique" du lit fluidisé. Assimilant la particule à un oscillateur harmonique (sans migration) ils établissent une relation donnant l'énergie cinétique moyenne de la particule. Ils considèrent que cette quantité est pour le lit fluidisé ce qu'est la température absolue pour un liquide; cela implique donc l'hypothèse d'une distribution de vitesses suivant la loi de Maxwell-Boltzmann et une équi-partition de l'énergie suivant les coordonnées. Une idée semblable a aussi été suggérée par TODES (T3). Ils obtiennent ainsi des équations pour décrire certaines propriétés du lit fluidisé homogène. Cette analogie a été reprise par GELPERIN et AINSHTEIN (G1).

Pour expliquer la dispersion axiale dans les lits fluidisés par un liquide et en particulier les résultats de KRAMERS et coll., RUCKENSTEIN (R14) propose un modèle à cellules cubiques du lit homogène. A partir de l'équation générale du mouvement d'une particule dans un fluide, il déduit une expression liant la variance des fluctuations de porosité et la vitesse quadratique moyenne de la particule. Mais, alors qu'il limite la validité de son modèle aux faibles porosités voisines du minimum de fluidisation, il l'applique aux porosités élevées; son modèle n'apparaît pas satisfaisant pour expliquer les valeurs du coefficient de dispersion.

2-6 - Conclusions

On sait décrire les propriétés globales des lits fluidisés homogènes, comme leur expansion, au moyen d'équations générales, mais on est encore impuissant à expliquer certaines de leurs propriétés parce qu'on manque d'informations sur le mouvement de la particule à l'intérieur du lit. Les modèles adoptés pour décrire le phénomène ne donnent pas entière satisfaction; des informations supplémentaires sont nécessaires, d'une part pour confirmer ou non la validité des hypothèses admises dans ces modèles, et d'autre part pour arriver à une meilleure compréhension du mécanisme de la fluidisation.

3 - TRANSFERT DE MATIERE EN LIT FLUIDISE.

3-1 - Les processus de transfert

On distingue trois processus de transfert :

a - le transport d'un point à l'autre de la phase fluidisée. Ce problème est étroitement lié à celui du mélange des deux phases fluide et solide.

b - le transfert entre fluide et solide en un point du lit fluidisé.

c - enfin, on peut considérer le transfert entre la phase fluidisée et une paroi solide. Cette dernière peut être, soit la paroi elle-même du réacteur, soit une surface immergée à l'intérieur du réacteur.

C'est ce dernier mode de transfert qui s'est révélé le plus important en pratique. Dans un premier paragraphe, nous présenterons les études antérieures du transfert de matière avec une paroi en fluidisation liquide-solide puis nous comparerons les résultats obtenus à ceux du transfert de chaleur.

3-2 - Transfert de matière avec une surface en fluidisation liquide

3-2-I - La méthode expérimentale

JOTTRAND et GRUNCHARD (J5) ont été les premiers à appliquer aux lits fluidisés liquides une méthode électrochimique de mesure du coefficient de transfert de matière. Cette méthode, qui avait déjà trouvé son application en mécanique des fluides, apparaissait comme intéressante. En effet, elle pouvait permettre des études locales avec des formes d'électrodes variées; la mesure du coefficient de transfert de matière local était ainsi plus rapide et plus précise que dans les expériences de vitesses de dissolution préalablement utilisées.

3-2-2 - Travaux de JOTTRAND et GRUNCHARD

Ils ont mesuré le coefficient de transfert de matière entre une petite surface solide plongée dans un lit de sable fluidisé par un liquide et ce liquide. Ils observent que pour chaque solide, il existe une vitesse de fluide provoquant un maximum de transfert, la porosité

globale moyenne du lit correspondant à ce maximum étant de 0,58 environ. La valeur maximale est d'autant plus grande que les grains sont gros.

Par des mesures à divers niveaux dans le lit, ils font apparaître l'existence d'une variation longitudinale du coefficient de transfert; ils l'expliquent par la possibilité d'un gradient de porosité du fait de la granulométrie des sables utilisés.

Leurs résultats au milieu du lit fluidisé peuvent être décrits par la loi empirique suivante :

$$\frac{k.d_g}{D_L} = 0,027 \left(\frac{u.d_g}{D_L} \right)^{0,625} \frac{(1-\xi)^{0,15}}{\xi^{2,25}}$$

où k est le coefficient de transfert de matière, d_g le diamètre des grains, D_L le coefficient de diffusion des ions, u la vitesse du fluide et ξ la porosité globale de la couche.

Quoiqu'il en soit, comme l'ont indiqué les auteurs au cours de la discussion de cet article, ces résultats ne constituent qu'une approche du problème. Ils font remarquer que, dans certains cas, ils ont obtenu des résultats beaucoup moins définis, par exemple des courbes présentant un maximum, puis un minimum de transfert.

3-2-3 - Travaux de BORLAI, BLICKLE et FERENCZY (B7)

Ces auteurs ont utilisé l'électrolyse pour étudier l'influence du mélangeage des particules solides sur le transfert de masse en lit fluidisé. Ils montrent qu'il est possible d'obtenir une relation bien déterminée entre le coefficient de mélangeage et l'intensité du courant limite d'électrolyse. La méthode d'électrolyse permettrait donc de mesurer le coefficient de mélangeage en lit fluidisé.

3-2-4 - Travaux de JAGANNADHARAJU et VENKATA RAO (J2)

Dans une cellule annulaire, ils étudient l'influence d'un certain nombre de variables (vitesse du fluide, diamètre des particules, diamètre équivalent de la cellule, matériau de l'électrode) sur le coefficient de transfert de matière en lit fluidisé.

Ils sont amenés à distinguer deux domaines de vitesse, la transition entre ces domaines ayant lieu pour une porosité globale voisine de 0,7. Leurs résultats, obtenus sur des lits fluidisés de billes de verre ($d_g = 0,59$ cm) et de grains de sable ($d_g = 0,15$ cm et 0,282 cm) ont été représentés par la relation empirique suivante :

$$j_M \cdot \xi = 0,43 \cdot (Re')^{-0,38}$$

avec $200 < Re' < 23\ 800$.

où j_M désigne le facteur j de CHILTON-COLBURN pour le transfert de matière, et Re' un nombre de Reynolds modifié.

Plus récemment encore, KRISHNA et coll (K4) testent la validité de l'expression précédente sur des lits fluidisés de particules de 0,18 cm (sable) et 0,49 cm (verre) de diamètre, donc dans le domaine de variation de Re' déjà étudié. Ils indiquent que le coefficient de transfert augmente d'abord avec la vitesse du fluide dans le lit fixe jusqu'au minimum de fluidisation à partir duquel le coefficient reste sensiblement constant.

3-2-5 - Conclusions

Si les résultats des auteurs s'accordent sur l'influence du diamètre des grains fluidisés, ils ne suffisent pas pour aboutir à la compréhension du mécanisme.

Les auteurs des travaux précédents considèrent la porosité du lit comme facteur prépondérant, sans tenir compte de la turbulence des grains. L'intensité de cette turbulence et la concentration en particules peuvent varier d'un point à un autre du lit fluidisé; il peut être erroné de rapporter une mesure locale du coefficient de transfert de matière à une valeur globale moyenne de la porosité du lit fluidisé.

D'autre part, l'existence d'un maximum de transfert indique qu'il s'agit là d'un processus complexe, influencé contradictoirement par plusieurs facteurs qui peuvent être tantôt négligeables, tantôt déterminants.

3-3 - Principaux résultats de transfert de chaleur

3-3-1 - en fluidisation liquide

Les coefficients de transfert de chaleur vers des surfaces en contact avec des lits fluidisés liquides-solides ont été mesurées par LEMLICH et CALDAS (L4), WESSER et MARDUS (W2), RUCKENSTEIN et ses coll. (R17) ainsi que par RICHARDSON et MITSON (R8) puis RICHARDSON et SMITH (R9).

Certains (L4, R17) ont opéré dans la région de transition entre l'écoulement laminaire et turbulent. Pour la fluidisation de billes de verre, LEMLICH et CALDAS observent que le coefficient de transfert présente une valeur maximale d'autant plus grande que les grains sont petits, c'est-à-dire, à vitesse égale lorsque leur concentration est plus faible.

Les résultats de RICHARDSON et SMITH indiquent un maximum de transfert pour une porosité comprise entre 0,65 et 0,8, la valeur du maximum croissant avec le diamètre des particules. Ce maximum de transfert a été signalé par d'autres auteurs (L4, W2, R17). Quant aux résultats de RICHARDSON et MITSON, ils manquaient de précision.

3-3-2 - en fluidisation gazeuse

Bien qu'ici le mode général de l'écoulement soit différent du cas des liquides et que peuvent intervenir d'autres facteurs tels que la chaleur spécifique du solide et du gaz, on observe une évolution analogue du coefficient de transfert de chaleur vers une paroi solide.

Mais dans ce cas, la présence de solide est responsable d'une augmentation très importante - parfois 100 fois - de la valeur du coefficient de transfert de chaleur, alors qu'en fluidisation liquide cette amélioration est inférieure à 10.

La liste des principaux travaux est donnée par ZENZ et OTHMER (Z1); les plus récents ont été indiqués par BOTTERILL (B8). La plupart d'entre eux s'accordent à conclure que le coefficient de transfert maximum diminue quand on augmente la dimension des grains.

3-3-3 - les mécanismes de transfert

Trois mécanismes ont été proposés pour expliquer les hautes valeurs prises par les coefficients de transfert de chaleur dans les lits fluidisés :

a - La présence de solide produit une augmentation de la turbulence du système, causant ainsi une réduction de l'épaisseur de la sous-couche laminaire à la paroi où existe la résistance principale au transfert. C'est la conception de LEVA et GRUMMER (L5) ainsi que DOW et JAKOB (D7).

b - Le transport de chaleur par convection est amélioré du fait de la présence de particules de grande capacité calorifique par rapport au gaz (V1).

c - La circulation d'agrégats de particules dans le lit fluidisé : MICKLEY et FAIRBANKS (M5) suggèrent que le lit est composé de "paquets" de particules qui se déplacent du coeur du lit vers la surface où ils échangent de la chaleur. Ce type de mécanisme a été de nouveau développé par BASKAKOV (B5).

Dans une étude simultanée du transfert de chaleur et de matière vers une surface en fluidisation gazeuse, ZIEGLER et BRAZELTON (Z2) arrivent à la conclusion que 80 à 95 % du transfert est assuré par les particules, le reste étant imputé au gaz.

Il est probable que chacun de ces mécanismes joue sa part dans l'augmentation du coefficient de transfert; l'importance relative de chacun doit être déterminée par les propriétés physiques des constituants et par la vitesse d'écoulement.

3-4 - Conclusions

Il apparaît que le transfert vers des surfaces d'échange est un phénomène compliqué. Les différences qui existent entre les résultats des auteurs et qui ont empêché l'établissement d'une corrélation générale, proviennent du grand nombre de paramètres et des conditions expérimentales variables d'un auteur à l'autre.

Si on ne considère que les mesures en phase liquide ou le mécanisme (a) doit être prépondérant - la capacité calorifique de la phase liquide est supérieure ou égale à

celle du solide et on n'observe pas d'agrégats - il est encore trop tôt pour donner une corrélation générale. Certains paramètres, tels que la turbulence des grains fluidisés, n'ont pas été pris en considération.

En se limitant au transfert de matière entre liquide et paroi, des points restent à éclaircir. En particulier, il importerait de pouvoir rattacher les mesures locales auxquelles conduit la méthode électrochimique aux conditions hydrodynamiques locales existant au voisinage de la surface considérée.

4 - CONCLUSION

En résumé, on peut conclure cette analyse bibliographique en disant que, si les lits fluidisés liquides-solides, de par leur nature homogène, constituent l'état idéal de la fluidisation, on manque d'information sur les relations fondamentales entre le mouvement du solide et celui du liquide. Des divergences apparaissent dans les résultats des opérations de transfert qui n'ont pas été étudiées en liaison directe avec la structure des couches fluidisées. Au contraire, on voit apparaître deux directions de recherche, dont il est ensuite difficile de comparer les conclusions afin d'aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes de transfert.

ETUDES ELECTRIQUES DU LIT FLUIDISÉ⁹

HOMOGENE

1 - GENERALITES.

1-1 - Introduction

Au laboratoire, l'étude des lits fluidisés par conductivité électrique fait partie du programme de recherche sur les milieux poreux et dispersés. La précédente étude de la fluidisation a été celle de D. GOLDSCHMIDT (G4) qui a développé des méthodes d'étude de lits fluidisés par un gaz. L'étude présente intéresse le domaine de la fluidisation par un liquide et vient ainsi en complément de celle de GOLDSCHMIDT. Toutes deux mettent en jeu des mesures de conductance électrique.

1-2 - Choix de la conductivité électrique

1-2-1 - dans l'étude des milieux poreux et dispersés

Pour décrire la texture d'un système à deux phases, c'est-à-dire la disposition géométrique d'une phase par rapport à l'autre, on peut, comme l'ont montré LE GOFF et PROST (L3) utiliser avantageusement les propriétés électriques de ces deux phases.

Un milieu réel est représenté par un modèle simple pouvant être caractérisé par un certain nombre de paramètres indépendants. Le rapport de la conductance électrique d'un certain volume du système à deux phases à celle du même volume de phase conductrice conduit à ces paramètres et ainsi à la connaissance de la texture du système.

Les systèmes dispersés - phase fluide continue, phase solide dispersée - auxquels appartiennent les lits fluidisés constituent un domaine d'application de cette méthode. Elle est d'autant plus intéressante que ces deux phases ont des conductivités électriques différentes.

1-2-2 - dans l'étude des lits fluidisés

Nous avons vu au Chapitre I que la conductimétrie a été peu employée en tant que méthode d'étude du lit fluidisé et seulement en fluidisation gaz-solide.

- le premier cas extrême (fluide isolant, solide conducteur) a été développé dans la fluidisation de grains conducteurs (coke, grains métalliques) par un gaz tel que l'air (G5) ou l'azote (R5).

- le second cas extrême (fluide conducteur, solide isolant) trouve son application dans le cas de la fluidisation par des liquides. Le matériau fluidisé doit être infiniment moins conducteur que le liquide.

C'est dans ce dernier cas que se place notre étude.

1-2-3 - conductivité des suspensions de grains sphériques

Pour passer de la conductance relative $\frac{C}{C_0}$ au paramètre choisi pour décrire la texture du système, soit la fraction volumique ϕ de phase dispersée ou la porosité ξ ($\phi = 1 - \xi$), il faut utiliser une relation de correspondance.

De telles relations empiriques ou théoriques sont nombreuses (L3). Pour tester la validité de ces formules et choisir l'une d'entre elles, nous avons utilisé une approche expérimentale.

Nous avons déterminé (voir Annexe A) la variation de la conductance relative C/C_0 d'une suspension de sphères isolantes en réseau cubique dans un liquide conducteur, en fonction de la porosité ξ de cette suspension. La méthode utilisée est identique à celle de PROST (P2) puis de CHARPENTIER et LE GOFF (C3) pour des suspensions de cubes.

On vérifie figure 1 que la relation approchée de RAYLEIGH - WIENER (R2) est en bon accord avec ces résultats; cependant, la courbe d'HIGUCHI (H5) les approche mieux encore (elle tient compte de l'interaction des grains entre eux). Les valeurs des conductances pour des sphères sont voisines à porosité égale de celles mesurées sur des suspensions de cubes.

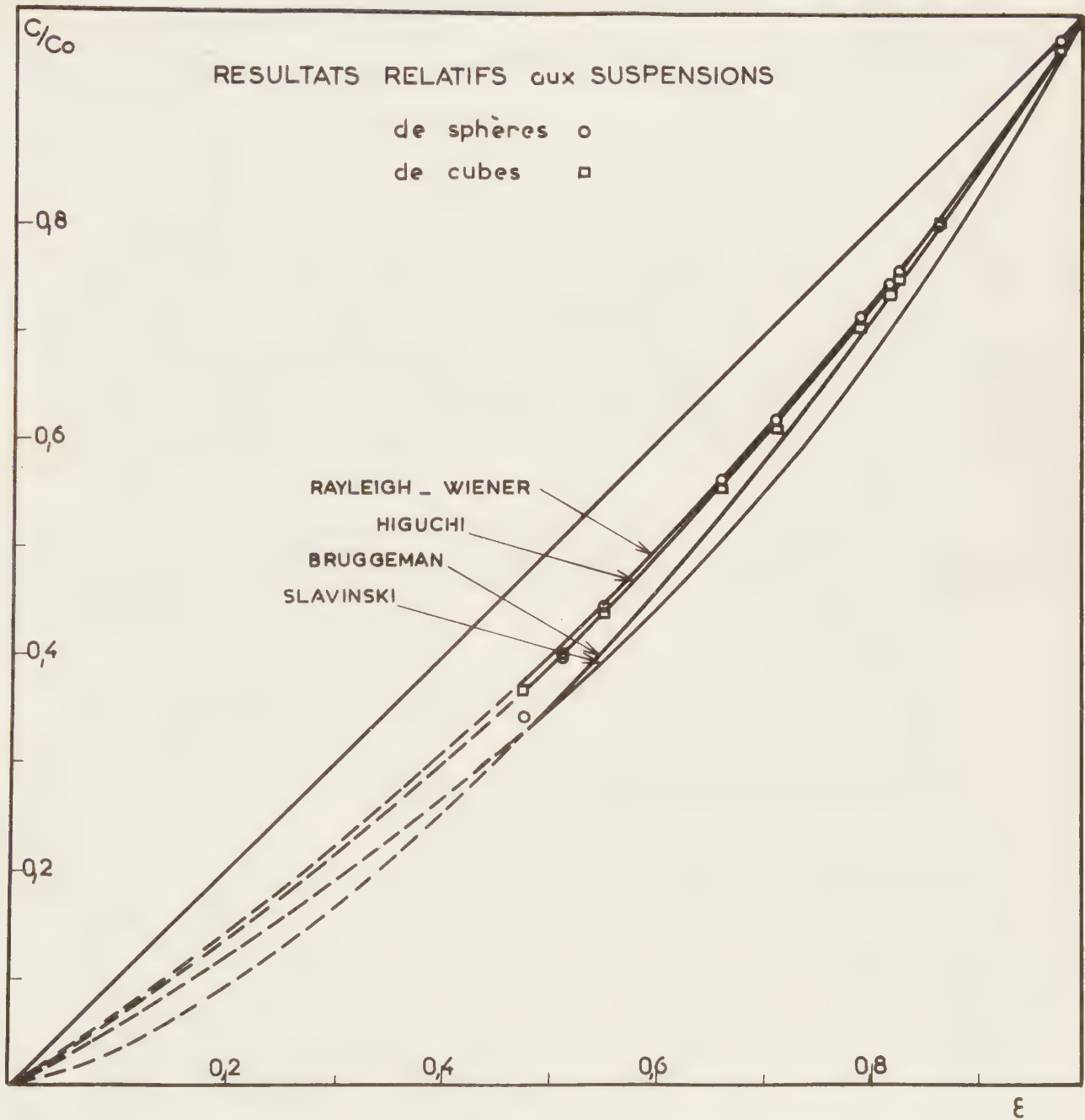


Figure 1

1-3 - Thème général de notre étude

Notre but était d'utiliser la technique originale de la conductance électrique pour étudier l'hydrodynamique des lits fluidisés et en particulier les fluctuations locales. On utilise comme relation de correspondance la formule de RAYLEIGH .

$$\boxed{\frac{C}{C_0} = \frac{2 \cdot \xi}{3 - \xi} = \frac{2(1 - \phi)}{2 + \phi}} \quad (1)$$

d'emploi plus facile que celle d'HIGUCHI et par rapport à laquelle elle présente une déviation de 2,2 % au plus (pour $\xi = 0,476$). On suppose ainsi que le milieu ou élément de volume dont on mesure la conductance électrique C renferme suffisamment de sphères pour que l'on puisse le considérer comme statistiquement équivalent à un réseau cubique de ces sphères. On peut différencier cette relation pour passer des fluctuations de conductance aux fluctuations de concentration.

Le même montage est aussi utilisé pour étudier le transfert de matière en fluidisation liquide et en particulier l'influence sur ce transfert de l'hydrodynamique du lit.

2 - LES METHODES MISES EN JEU.

2-1 - Conductance. Fluctuations de conductance

2-1-1 - définitions

La méthode s'inspire des techniques expérimentales utilisées dans l'étude de la turbulence.

La conductance électrique locale, qui nous apparaît comme constante dans le temps lorsqu'on la mesure au moyen d'un appareil à grande inertie, subit en réalité des fluctuations aléatoires autour d'une valeur moyenne. Si on appelle C_i la conductance instantanée et C la valeur moyenne temporelle de la conductance, on a :

$$1/t \int_0^t C_i \cdot dt = C$$

(t est la durée d'intégration, soit 5 minutes dans cette étude).

A un instant donné, la différence $C - C_i$ représente la fluctuation C' et l'on a $C_i = C + C'$

$$\text{avec } 1/t \int_0^t C' . dt = 0$$

Mais la moyenne des carrés des fluctuations de conductance définie par $1/t \int_0^t C'^2 . dt = \overline{C'^2}$ est différente de zéro.

C' est la variance des fluctuations de conductance.

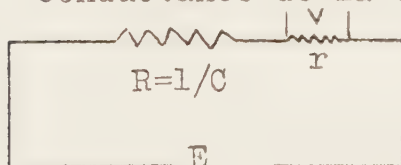
L'écart réduit $\sqrt{\overline{C'^2}}/C$ ou rapport de l'écart-type des fluctuations de conductance à la conductance moyenne nous conduira à la valeur correspondante de l'intensité relative $\sqrt{\overline{\phi'^2}}/\phi = \Delta\phi/\phi$ des fluctuations de concentration en particules solides. (voir Annexe B).

Cette quantité est une mesure des variations de la texture du lit fluidisé comme, dans l'étude des fluctuations de vitesse dans un écoulement turbulent, l'intensité de la turbulence caractérise la violence des fluctuations de vitesse par rapport à la vitesse moyenne de l'écoulement dans la même direction.

2-1-2 - principe de la méthode

Pour mesurer l'intensité de la turbulence, on utilise un anémomètre à fil chaud parcouru par un courant constant. Les fluctuations de vitesse de l'air entraînent des fluctuations de température du fil et donc de sa résistance. Finalement, on est ramené à une étude de fluctuations de tension.

De la même manière, on transforme les variations de conductance de la cellule de mesure en variations de tension suivant le montage de principe de la figure ci-contre. Il est analogue à celui utilisé par PROST pour l'étude de la texture du liquide dans une colonne à garnissage.



En série avec la résistance fluctuante $R = 1/C$ se trouve une résistance r très petite devant R . Si E est la tension d'alimentation de la cellule, la tension recueillie aux bornes de r est :

$$V = E \cdot \frac{r}{r + R} \simeq E \cdot \frac{r}{R} = E \cdot r \cdot C$$

ainsi les variations de tension ΔV sont proportionnelles aux variations de conductance électrique ΔC :

$$\Delta V = E \cdot r \cdot \Delta C$$

Cette relation est valable tant que $\frac{r}{R}$ est négligeable devant l'unité; elle sera correcte si $\frac{r}{R} < 10^{-2}$

2-1-3 - analyse des fluctuations de tension

Elle a lieu suivant la partie droite du schéma de la figure 2. Un générateur de tension alternative pilote un conductimètre sous une fréquence de 10 kHz. Ce conductimètre indique la valeur C de la conductance de la cellule.

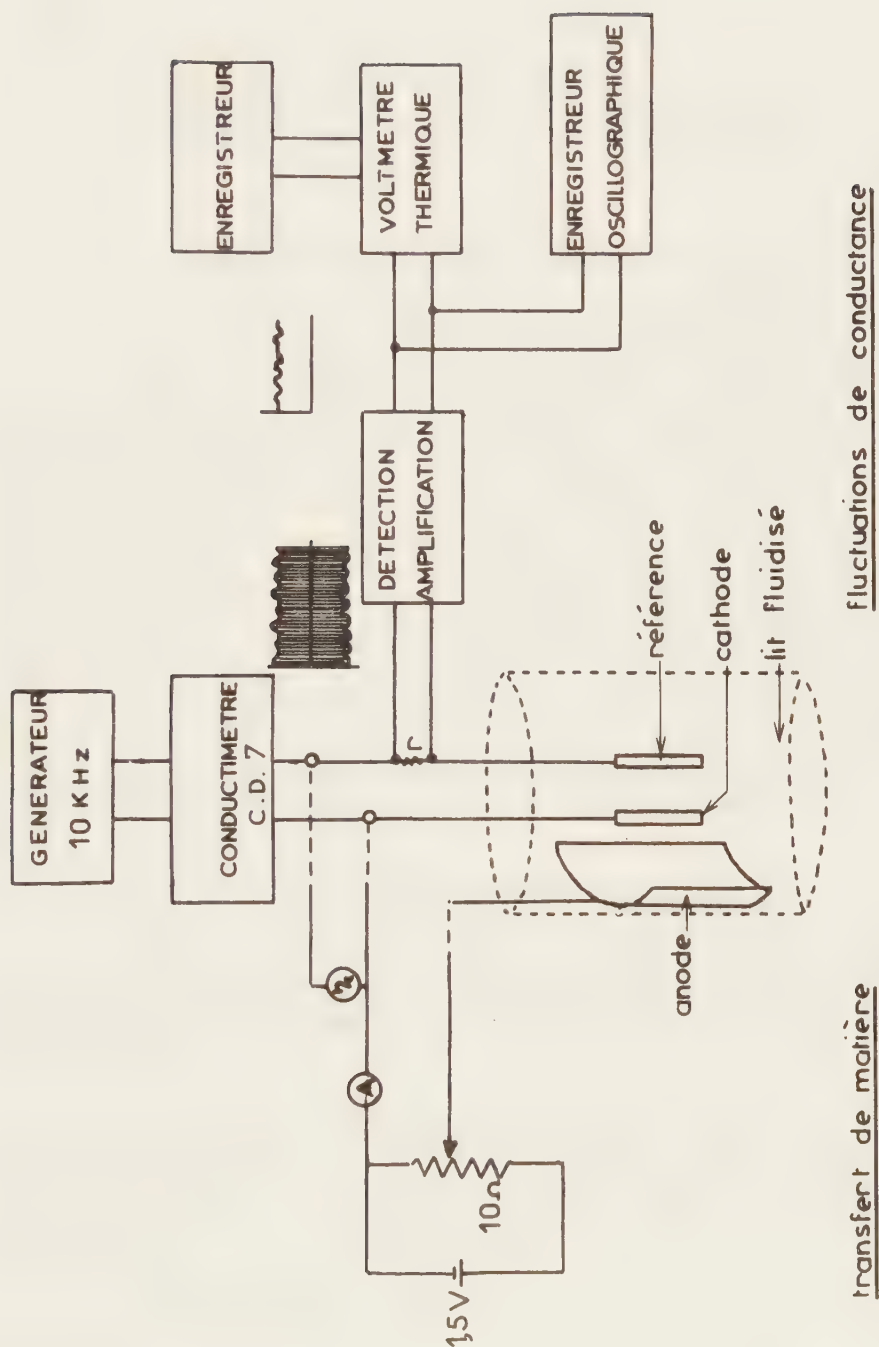
La tension aux bornes de la résistance r est modulée en amplitude par les fluctuations. Après détection puis amplification, l'enveloppe de la tension modulée est dirigée à travers un amplificateur (avec ou sans sélection de fréquence) vers un voltmètre thermique. Ce dernier est lui-même relié à un enregistreur car la valeur quadratique moyenne de la fluctuation qu'il indique est une fonction aléatoire du temps et il est nécessaire de l'intégrer.

L'adjonction d'un enregistreur oscillographique permet l'enregistrement direct des fluctuations.

L'ensemble électronique employé dans cette étude a été réalisé grâce à la très fructueuse collaboration de Monsieur G. ANTOINE, Technicien-Electronicien au C.N.R.S. Cet appareillage est décrit en Annexe C.

2-1-4 - passage à l'intensité des fluctuations de concentration

De la valeur quadratique moyenne des fluctuations de tension, on déduit celle des fluctuations de conductance et par conséquent l'écart-type des fluctuations de



SCHEMA des METHODES EMPLOYEES

Figure 2

de la concentration en solide.

$$\left| \frac{\Delta \phi}{\phi} \right| = \frac{(1-\phi)(2+\phi)}{3\phi} \left| \frac{\Delta C}{C} \right| \quad (2)$$

Ces calculs sont décrits en Annexe B.

2-2 - Le coefficient de transfert de matière

2-2-1 - utilisations antérieures de la méthode

Utilisée pour la première fois par LIN et collab. (L7) la mesure électrochimique des coefficients de transfert de matière entre une phase liquide et une paroi a été appliquée depuis, dans divers domaines de recherche. Développée pour le transfert de matière (T2, G7), elle est de plus en plus employée pour étudier les écoulements turbulents et mesurer ainsi le rôle de la turbulence dans le renouvellement de la couche laminaire située au contact d'une paroi lée par un fluide en écoulement. RIETEMA (R10) l'emploie pour mesurer l'intensité de la turbulence du liquide dans un cyclone.

Nous avons vu au Chapitre I qu'elle avait déjà trouvé son application en fluidisation.

2-2-2 - principe de la mesure

Elle consiste à mesurer un courant d'électrolyse dans des conditions où l'arrivée des ions à l'électrode est seulement provoquée par un processus de diffusion-convection.

On démontre (Annexe D) que, dans ces conditions, lorsqu'on fait croître la tension d'électrolyse, la densité de courant augmente pour tendre vers une limite i_L la surtension de concentration devenant alors théoriquement infinie à l'électrode.

Nous avons

$$i_L = n.F.k.C_s \quad \text{ou} \quad k = \frac{i_L}{n.F.C_s} \quad (3)$$

où C_s est la concentration des ions réactifs au sein de la solution

k est le coefficient de transfert de matière par diffusion-convection

$n.F$ est le nombre de Faraday mis en jeu par ion réactif.

2-2-3 - schéma de principe

Le principe du montage utilisé par JOTTRAND et GRUNCHARD (J5) a été repris. L'ensemble (figure 2, partie gauche) comporte trois électrodes : l'anode qui sert seulement d'amenée de courant (de grande surface pour que le phénomène cathodique soit déterminant) la cathode et l'électrode de référence, ces deux dernières étant les électrodes de la sonde.

La tension continue (2 volts maximum) appliquée entre anode et cathode peut être variée au moyen d'un potentiomètre de 10 ohms.

Un voltmètre électronique LEMOUZY placé entre cathode et électrode de référence - le courant débité par celle-ci est alors négligeable - indique la surtension de polarisation η_c .

2-2-4 - le milieu réactionnel

2-2-4-1 - critères de choix

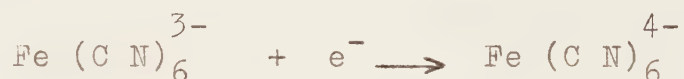
* Seuls les phénomènes à la cathode nous intéressent. L'anode doit garder un potentiel constant quel que soit le courant qui la traverse. Une telle électrode peut être réalisée avec une bonne approximation si elle est de grande surface et si le système électrochimique est rapide.

* Le courant limite doit être mesuré avec soin, ce qui nécessite une bonne "horizontalité" du palier de diffusion quel que soit le régime de l'écoulement. Aussi, l'étape électrochimique doit être suffisamment rapide devant l'étape de diffusion-convection. LIN et ses coll. (L6) ont montré qu'avec le système redox ferro-ferricyanure de potassium, les paliers de diffusion restaient bien définis jusqu'à des nombres de Reynolds de 30.000.

* La mesure doit être reproductible. Il faut ainsi éviter toute modification de la surface où se produit la réaction en choisissant un système tel que les produits de réaction restent en solution. Il est particulièrement intéressant d'avoir une réaction au cours de laquelle l'électrode n'aura pour rôle que d'échanger des électrons.

2-2-4-2 - système adopté

Le plus couramment choisi parce que bien connu et répondant aux exigences précédentes est le couple redox ferrocyanure-ferricyanure de potassium. La réaction à l'électrode est :



Ce couple a été adopté dans notre étude. L'électrolyte indifférent ou support conducteur est la soude; il a pour rôle d'annuler le transport des ions

Fe (C N)_6^{3-} et Fe (C N)_6^{4-} par migration.

2-3 - Mesures locales consécutives

Le tableau suivant qui présente en parallèle les exigences de chacune des méthodes, met en évidence la possibilité de leur jumelage.

<u>Conductance électrique</u>	<u>Transfert de matière</u>
- cellule conductimétrique (deux petites électrodes) pour mesure locale	- anode de grande surface
- fluide conducteur	- deux électrodes identiques et de petite dimension
- solide non conducteur	- fluide à grande conductivité (électrolyte indifférent)
	- matériau inerte vis-à-vis du fluide et du système redox
! Possibilité de mesures consécutives suivant la figure 2 avec la <u>même sonde</u> , le <u>même fluide</u> , le <u>même matériau</u> . !	

2-4 - Conclusion

La possibilité de réaliser en un point du lit, d'une part des mesures de coefficients de transfert de matière vers une petite surface immergée, et d'autre part des mesures de concentration et de fluctuations de concentration au voisinage de cette surface, confère à la méthode un avantage primordial. En effet, le jumelage de deux méthodes électriques sur le même organe détecteur permet de limiter les perturbations qu'entraîne l'introduction de sondes à l'intérieur du lit; il pourra aussi être précieux pour préciser l'influence des conditions hydrodynamiques locales sur le transfert de matière vers un obstacle.

3 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

3-1 - Les électrodes

3-1-1 - conditions à remplir par l'élément détecteur

- (a)- Pour que la mesure soit reproductible, le volume exploré doit contenir un nombre suffisamment grand de grains, mais inversement, il doit être suffisamment petit pour que la mesure soit "locale".
- (b)- de dimensions et géométrie choisies de manière à perturber au minimum l'état du lit.
- (c)- faible inertie pour que la réponse aux fluctuations soit instantanée.
- (d)- suffisamment sensible pour enregistrer les faibles fluctuations.
- (e)- stable au moins au cours d'un essai.
- (f)- solide et rigide pour exclure les vibrations ou les mouvements engendrés par la turbulence du lit fluidisé.

3-1-2 - description

Deux électrodes cylindriques identiques en nickel (longueur L , diamètre d_e) d'axes parallèles et distants de E composent la cellule.

Elles sont portées comme l'indique la figure 3 par une petite fourche à squelette métallique (tiges de tungstène ou de molybdène) servant d'amenée de courant. Le squelette est enrobé de verre afin d'assurer l'isolement électrique. Cette fourche est soudée à l'extrémité d'un tube creux en verre à l'intérieur duquel passent les fils, eux-mêmes situés à l'intérieur d'une gaine de blindage. Ce tube coulisse dans deux guides, suivant l'axe de la colonne.

Ces travaux de verrerie délicats ont été réalisés grâce à la compétence de M. PHILIPPART, Technicien-Verrier au C.N.R.S.

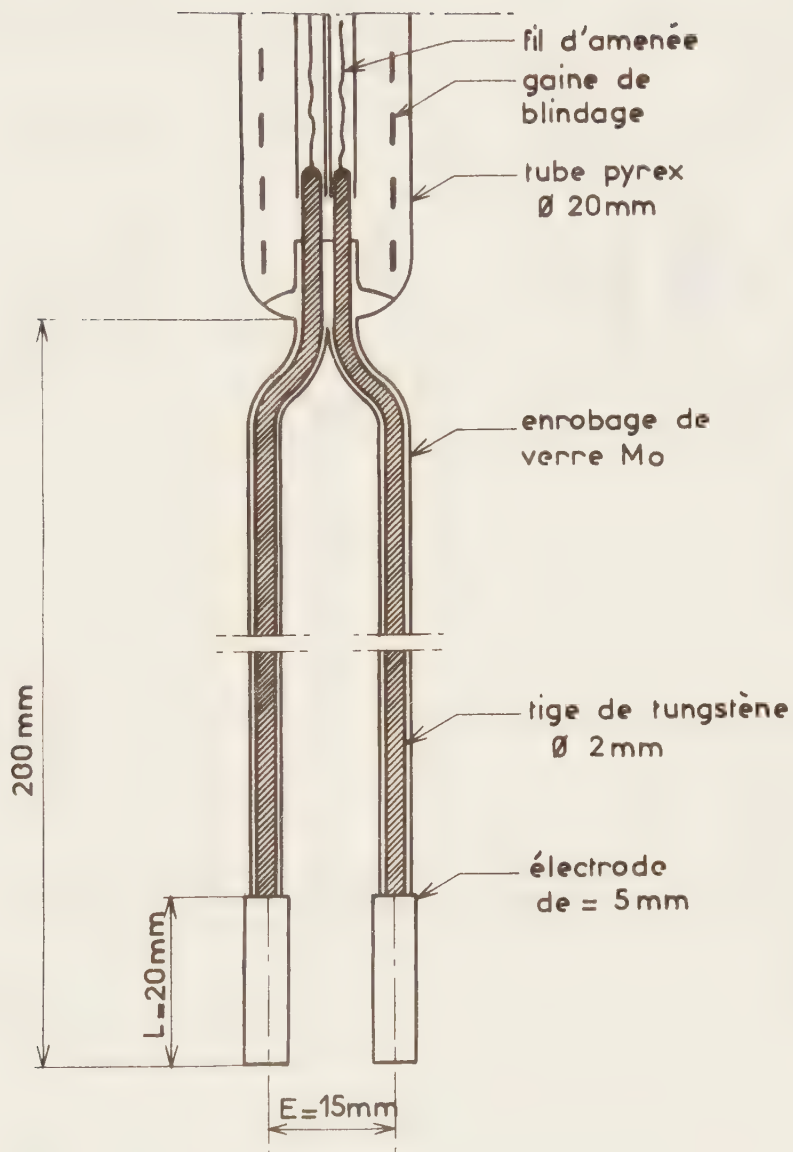


Figure 3

SONDE VERTICALE N°1

SONDE HORIZONTALE	SONDE VERTICALE n°1	SONDE VERTICALE n°2	SONDE CUBIQUE
$d_e = 0,5 \text{ cm}$ $E = 1,5 \text{ cm}$ $L = 2,0 \text{ cm}$ $Q = 0,326$ $V \approx 50 \text{ cm}^3$	$d_e = 0,5 \text{ cm}$ $E = 1,5 \text{ cm}$ $L = 2,0 \text{ cm}$ $Q = 0,33$ $V \approx 50 \text{ cm}^3$	$d_e = 0,3 \text{ cm}$ $E = 1,5 \text{ cm}$ $L = 2,0 \text{ cm}$ $Q = 0,3$ $V \approx 50 \text{ cm}^3$	$d_e = 0,3 \text{ cm}$ $E = 1,5 \text{ cm}$ $L = 1,5 \text{ cm}$ $Q_{\text{moy}} = 0,375$ $V \approx 50 \text{ cm}^3$
DONNÉES NUMÉRIQUES SCHEMAS			

TABLEAU T 2

<u>LIQUIDE</u>		
à $t = 25^\circ\text{C}$		
masse spécifique $\rho_f = 1,02 \text{ g/cm}^3$ viscosité dynamique $\mu = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ poise}$ coefficient de diffusion du ferricyanure $D_L = 7,95 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$		
<u>SOLIDES</u>		
billes de verre (fournisseur SOVIREL)		
diamètre moyen	écart-type	masse spécifique
350	15	$2,73 \text{ g/cm}^3$
470	25	$2,77 \text{ "}$
690	30	$2,75 \text{ "}$
860	38	$2,72 \text{ "}$
980	27	$2,73 \text{ "}$
1070	34	$2,78 \text{ "}$

3-1-3 - diverses sondes

Les sondes employées diffèrent par la dimension des électrodes et leur orientation par rapport à l'axe du tube qui les supporte. L'une d'entre elles est constituée de quatre électrodes disposées suivant les arêtes parallèles d'un cube.

Ces différentes sondes sont caractérisées dans le tableau T2.

3-1-3-1 - constante géométrique - volume exploré

La constante géométrique Q de chaque cellule ne nous permet pas de connaître le volume V exploré par les lignes de courant.

Nous avons donc dû estimer ce volume (voir annexe H); il a été assimilé à un cylindre de section elliptique. Cette méthode d'estimation ne nous a pas permis de trouver des volumes V différents pour les diverses sondes. Ce volume commun V est voisin de 50 cm^3 .

3-1-3-2 - électrode supplémentaire

Pour la mesure de i_L il est nécessaire d'introduire une électrode supplémentaire jouant le rôle d'anode. Celle-ci (plaque de nickel de $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$) est plaquée contre la paroi de la colonne et peut être déplacée verticalement à la manière de la sonde conductimétrique.

On a vérifié (Annexe E) qu'avec cet ensemble sonde-anode, il y avait proportionnalité entre courant limite et concentration. Cette asymétrie du champ de diffusion est sans influence sur la valeur de i_L .

3-2 - Agent et matériaux de fluidisation

3-2-1 - le fluide

C'est une solution de soude à 20 g/litre , soit $0,5 \text{ N}$ qui sert de support conducteur (électrolyte indifférent) à un système oxydo-réducteur. Ce dernier est un mélange équimolaire (environ $0,006 \text{ M}$) de ferricyanure et de ferrocyanure de potassium. La concentration exacte est déterminée par iodométrie au thiosulfate de sodium.

Ses propriétés physiques sont données dans le tableau T3. La viscosité a été déterminée par rapport à l'eau au viscosimètre capillaire. Le coefficient de diffusion du ferricyanure de potassium dans ce milieu a été déterminé d'après KOLTHOFF et LINGANE (K2).

3-2-2 - les matériaux

Ils doivent être à la fois non conducteurs devant le liquide et chimiquement inertes vis-à-vis de lui. Aussi, malgré plusieurs tentatives pour varier leur nature, nous avons dû nous limiter à des billes de verre calibrées. La qualité locale des mesures a limité notre étude à une gamme de faibles diamètres.

Les propriétés des divers lots utilisés sont résumées dans le tableau T3. La dimension moyenne de chaque lot a été déterminée au microscope à partir d'une population de 200 grains. Dans chaque cas, on a tracé la droite de Henry correspondante et on en a déduit la dimension moyenne des particules du lot ainsi que l'écart-type de la distribution des diamètres.

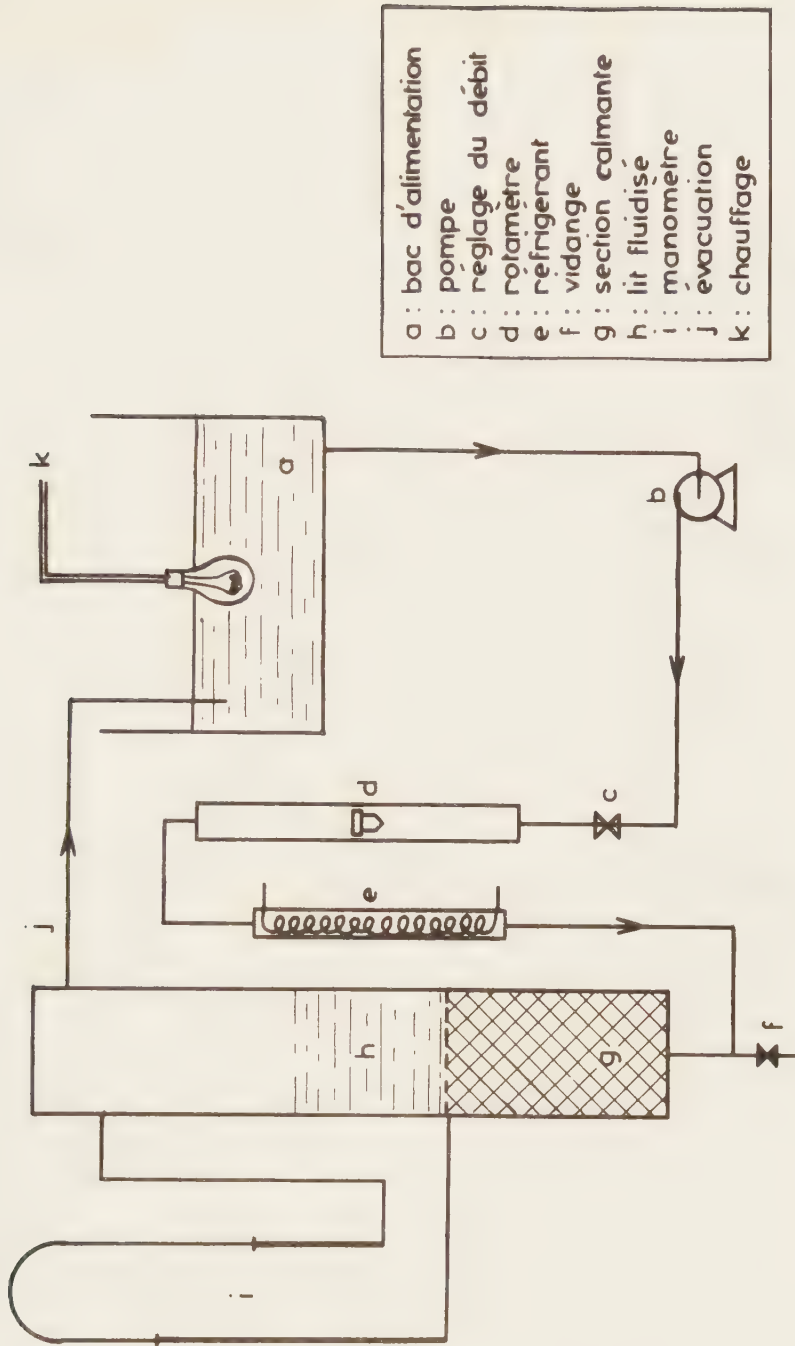
3-3 - L'appareil de fluidisation

Il comporte (figure 4) les éléments essentiels suivants :

- Le tube de fluidisation est un élément en verre "SOVIREL" de 10 cm de diamètre intérieur et de 50 cm de longueur. Cet élément est bridé entre deux parties en chlorure de polyvinyle :

- * La base de la colonne de 30 cm de hauteur contient un empilage de billes de verre de 5 mm de diamètre puis de 3 mm de diamètre; les hauteurs d'empilement sont 18 cm et 12 cm respectivement. Le garnissage de cette zone de distribution a pour but de jouer le rôle de section calmante. La grille support du lit fluidisé est une toile de chlorure de polyvinyle à maille très serrée (tissu filtrant FIBRAVYL), convenablement tendue entre la base et le tube de fluidisation. Comme le montre la figure 5 pour des grains de 1070 μ , la perte de charge à travers la grille seule (donc dans la zone de distribution totale) est plus grande que celle à travers le lit fluidisé.

- * Le sommet de la colonne évacue par déversement le fluide dans le bac d'alimentation.



SCHEMA GENERAL du MONTAGE de FLUIDISATION

Figure 4

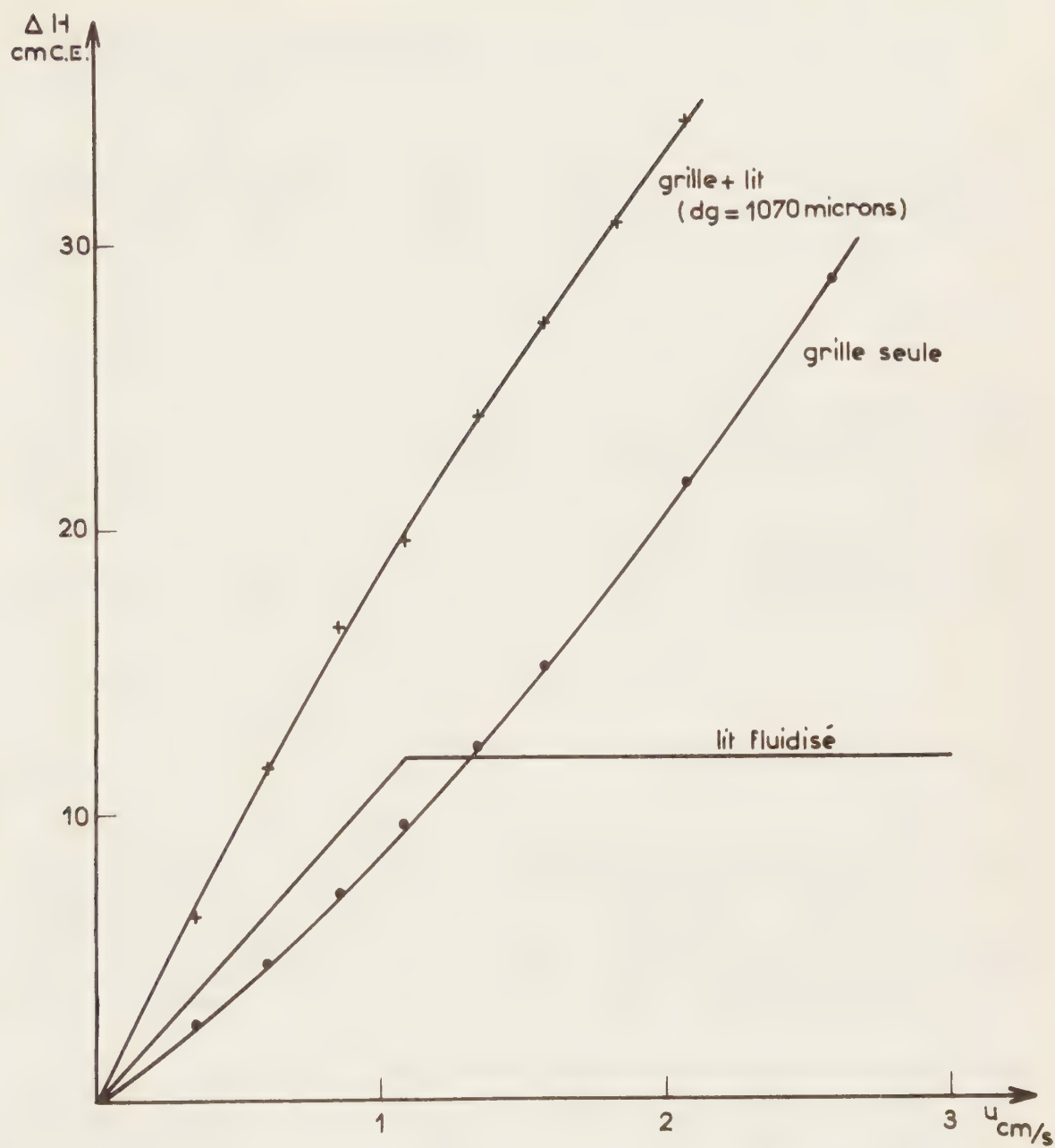


Figure 5

COURBES de PERTE de CHARGE

- Le récipient d'alimentation est une cuve en C.P.V. de contenance 50 litres. Le fluide y est chauffé au moyen de lampes.

- La pompe centrifuge GUINARD (D1C 922) en C.P.V. et penton, véhicule le fluide à travers un robinet soupape "PLASTILAC" vers un rotamètre ROTA dont le flotteur est en C.P.V. lesté de mercure, puis dans un réfrigérant en verre et enfin dans la colonne.

- La perte de charge totale (grille plus lit fluidisé) est mesurée au moyen du manomètre i.

Toutes les tuyauteries sont en C.P.V. Ainsi aucune partie métallique, sauf les électrodes, n'est en contact avec le liquide; on évite ainsi toute souillure de ce dernier.

La régulation de température (chauffage et refroidissement) permet de fixer en sortie de colonne une température de 25°C à $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

3-4 - Mode opératoire

La sonde étant placée en un point du lit, on opère ainsi :

(a)- On note la conductance moyenne donnée par le conductimètre. Après choix convenable du coefficient d'atténuation de gain, on enregistre durant 5 minutes la valeur quadratique moyenne des fluctuations. Ce temps d'enregistrement est suffisamment grand pour que la valeur mesurée représente celle que l'on aurait au bout d'un temps infini. La courbe obtenue est ensuite planimétrée.

(b)- La sonde et la plaque anode sont alors incorporées dans le circuit continu. On fait varier par petits incréments la tension d'électrolyse; on note à chaque fois la surtension de polarisation η_c correspondante ainsi que la valeur de i (déduite de la tension aux bornes d'une résistance de 1Ω en série avec la cathode). L'opération est renouvelée jusqu'au courant limite i_L .

La figure 6 donne les courbes de polarisation de la cathode, d'une part en présence de grains fluidisés à la vitesse $u = 1,2 \text{ cm/s}$ et d'autre part dans le liquide seul, s'écoulant à la même vitesse. On notera la variation de l'intensité du courant limite d'électrolyse $\Omega \times i_L$ d'un cas à l'autre (Ω est la surface de l'électrode).

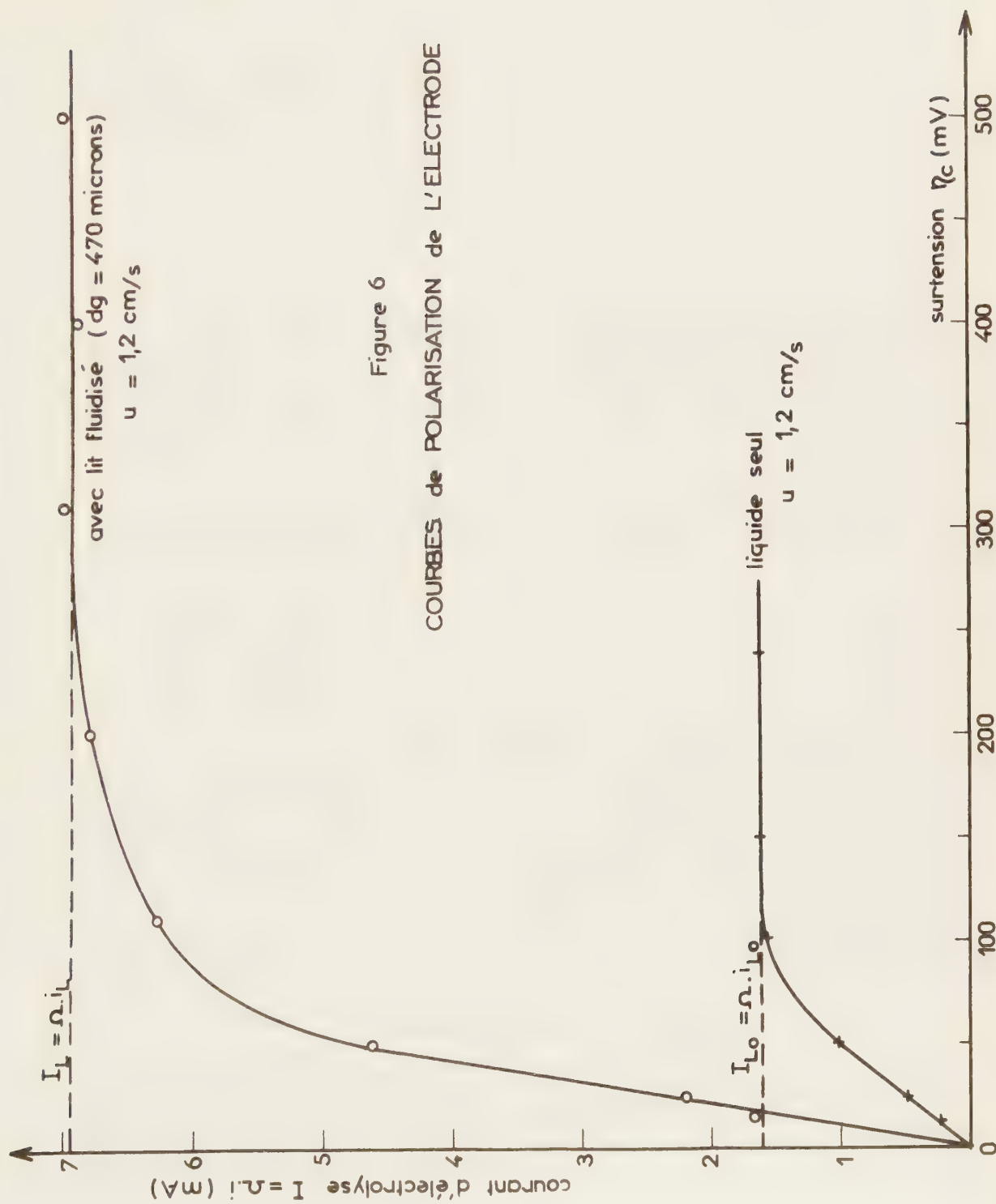


Figure 6

COURBES de POLARISATION de L'ELECTRODE

C H A P I T R E I I I

ETUDE DE LA CONDUCTANCE ELECTRIQUE DU LIT

1 - INTRODUCTION

La méthode décrite précédemment nous conduit à deux séries de données, la première intéressant l'hydrodynamique du lit, la seconde le transfert de matière. En premier lieu, nous pouvons dégager un certain nombre de résultats descriptifs de la structure locale du lit fluidisé.

Dans une première partie, nous donnerons les résultats obtenus au cours de ces essais, puis nous en donnerons une interprétation.

2 - CONDUCTANCE ELECTRIQUE DU LIT FLUIDISÉ

2-1 - Généralités

2-1-1 - détermination de la structure du lit.

La densité locale du lit n'est pas constante, mais varie dans le temps; il en est de même de la conductance électrique. Nous avons montré (Annexe F) que l'amplitude des fluctuations était distribuée suivant une loi normale. Par conséquent, les deux paramètres valeur moyenne ϕ et écart-type $\Delta\phi = \sqrt{\phi'^2}$ définissent entièrement la distribution de concentration et ainsi la structure du lit.

2-1-2 - les paramètres envisagés.

De nombreux paramètres sont susceptibles d'influencer la structure locale du lit fluidisé. Nous avons recherché l'influence d'un certain nombre d'entre eux : vitesse du fluide, diamètre des particules, position et nature de la sonde, etc ...

2-2 - Mesures sur sondes à deux électrodes

La sonde de conductivité avec électrodes horizontales ou verticales donne tout d'abord des informations sur la porosité locale du lit. Avant d'aborder les résultats des fluctuations, il nous a paru nécessaire de donner les profils de concentration dans le lit fluidisé.

2-2-1 - Profils verticaux de concentration

2-2-1-1 - travaux antérieurs

Quelques auteurs se sont intéressés à l'étude de la ségrégation d'un matériau polydispersé dans les lits fluidisés par des liquides.

Le premier travail sur cette "stratification" des lits est celui de VERSCHOOR (V2). Ses résultats, à savoir la mise en évidence du classement des grains, ont été contredits par JOTTRAND (J6) qui indique que le classement a lieu d'après les densités moyennes des suspensions et non d'après les vitesses de chute libre des particules.

Puis ANDRIEU (A1) confirme l'hypothèse d'un classement des grains selon leurs tailles dans un lit constitué à partir d'un solide de granulométrie étendue ; la densité apparente diminue de la base au sommet du lit.

Si le phénomène est observé, on ne chiffre pas de manière quantitative le degré de ségrégation des particules. NEUZIL (N1) considère théoriquement le cas d'un mélange de particules d'égale densité ; il définit un critère et un coefficient de ségrégation.

Plus récemment, SCARLETT, BLOGG et FRESHWATER (S2), en déterminant des profils de pression, étudient le comportement des particules dans le lit fluidisé.

2-2-1-2 - résultats

La sonde avec électrodes horizontales, déplacée suivant l'axe du lit, permet de mesurer la concentration en grains à divers niveaux, comme l'ont fait BAKKER et HEERTJES (B3) en fluidisation gazeuse au moyen d'une sonde de capacité.

Dans le centre d'un lit fluidisé gaz-solide, trois zones peuvent être distinguées :

- une zone dite "d'effet de grille" à la base du lit, caractérisée par une diminution de la porosité depuis la grille.

- une zone à porosité constante.

- une troisième zone à porosité croissante jusqu'à l'unité.

Pour la fluidisation de billes de verre par un liquide, nous pouvons tirer quelques informations quant à l'influence des divers paramètres sur les profils de concentration.

a - influence de la vitesse du fluide.

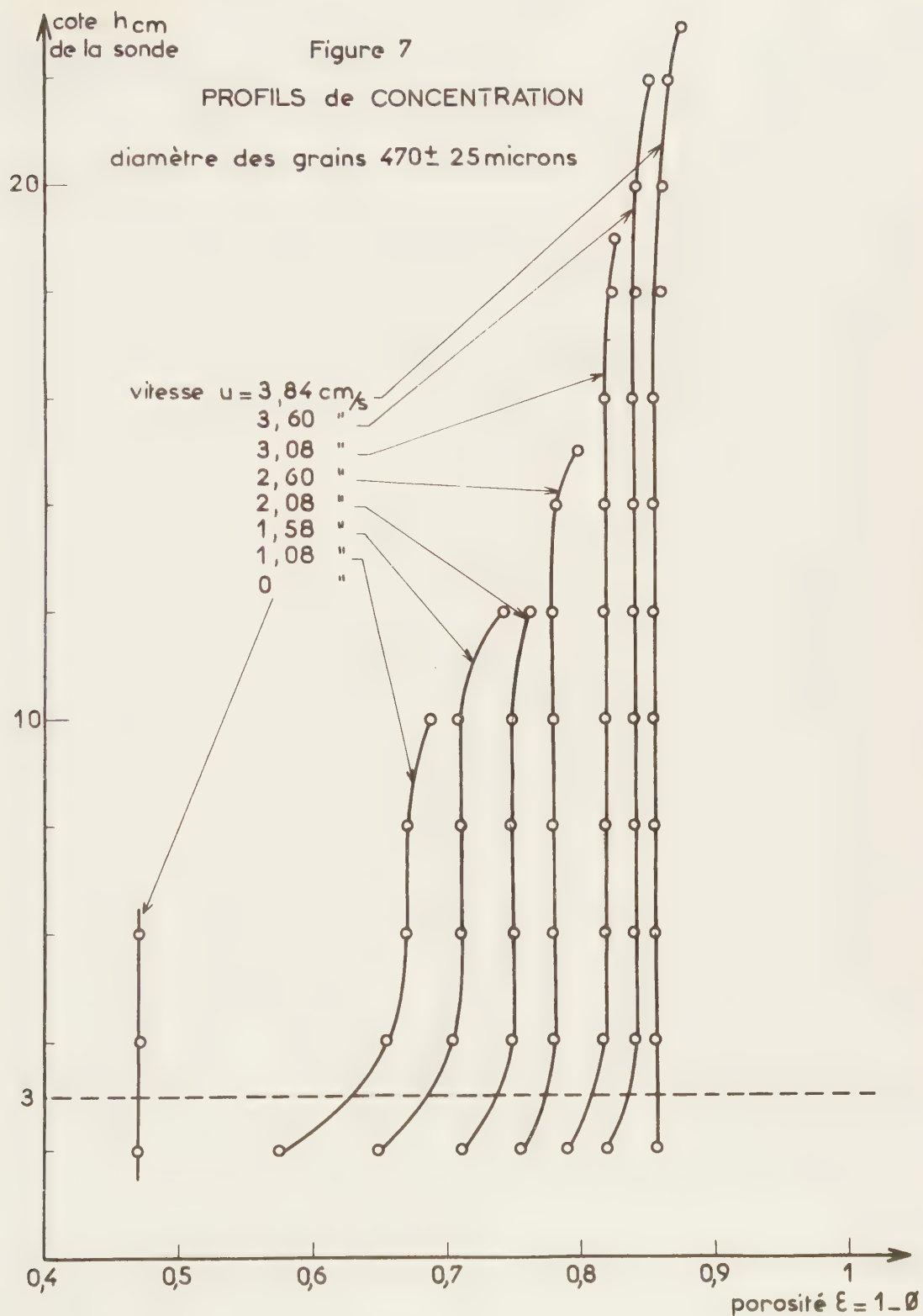
Les figures 7 et 8 donnent les profils de porosité dans des lits fluidisés de particules appartenant à des populations dont la distribution des diamètres s'écarte peu de la moyenne (faible écart-type). On voit que ces courbes se déplacent tout en restant semblables à elles-mêmes. La porosité est pratiquement constante dans presque toute la hauteur du lit.

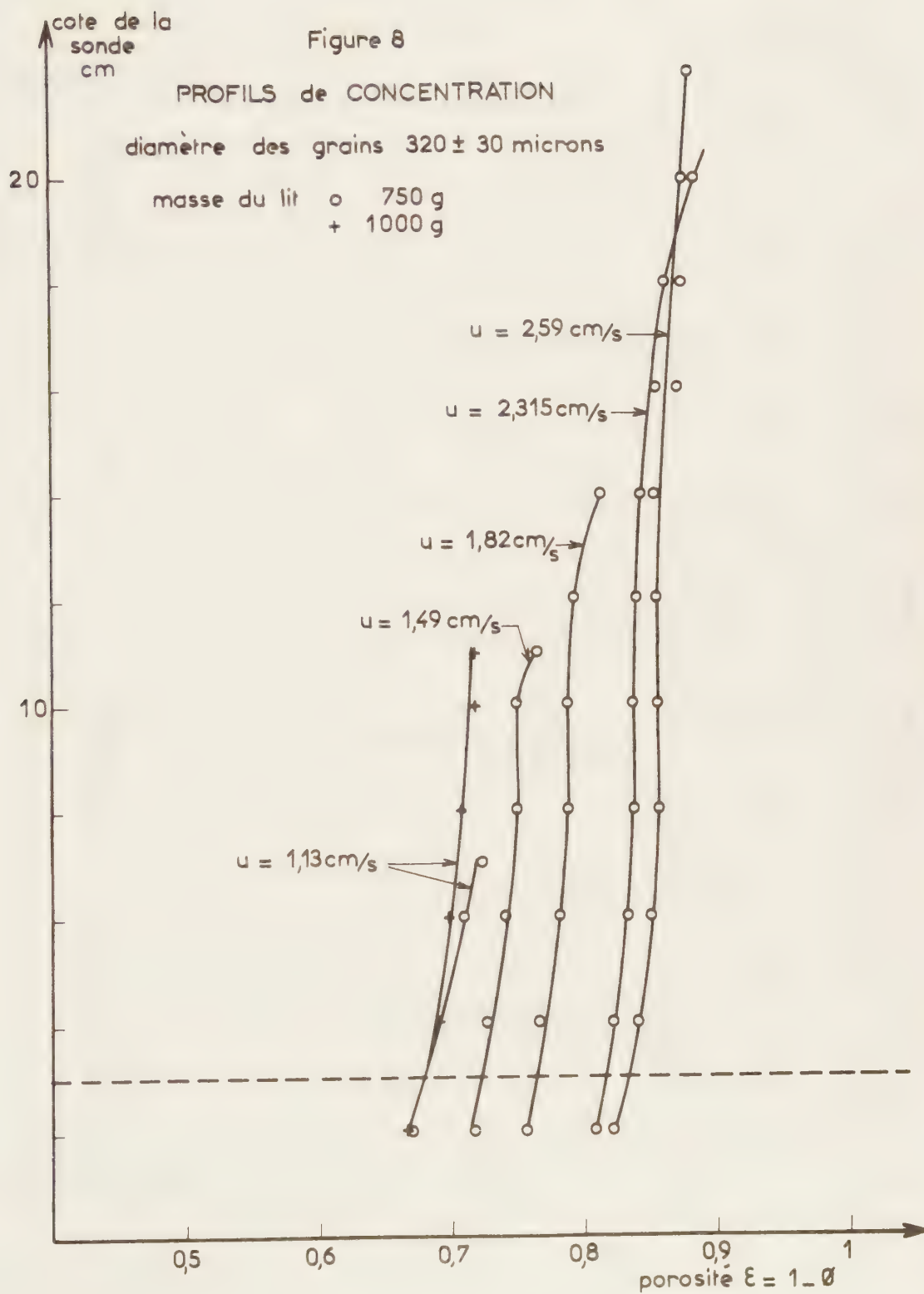
Aux faibles cotes, les courbes indiquent une augmentation progressive de la porosité. Toutefois, il existe une limite inférieure (pointillés horizontaux) en dessous de laquelle les lignes de courant électrique se trouvent perturbées par la grille et donc la valeur de la conductivité faussée.

b - influence de la granulométrie.

La figure 7 déjà citée, correspond à une granulométrie serrée (matériau monodispersé). Si la plage granulométrique est plus étendue, un certain gradient de porosité apparaît et il devient de plus en plus visible que le taux d'expansion du lit est plus élevé (figure 9). Une observation visuelle du lit correctement éclairé fait alors bien apparaître l'augmentation de la porosité suivant la hauteur du lit.

Un cas particulier intéressant est celui de la distribution axiale de porosité dans un lit constitué de deux "populations" de grains qui diffèrent par leur diamètre moyen (figure 10). La sonde conductimétrique montre qu'il existe une vitesse en dessous de laquelle il y a une seule phase, alors qu'aux fortes vitesses les deux phases coexistent. Ce mélangeage des deux populations est semblable, comme l'ont montré FURUKAWA et





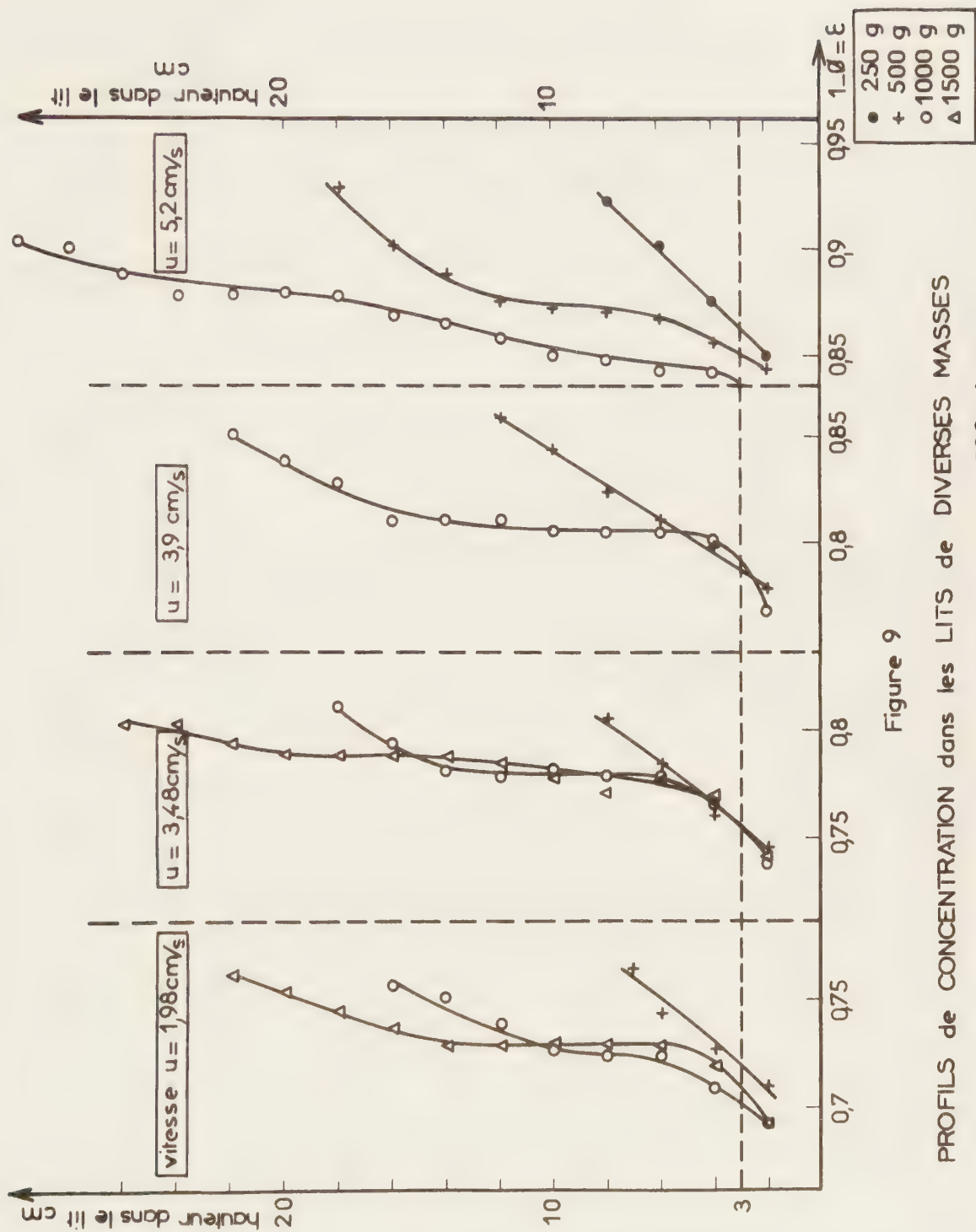
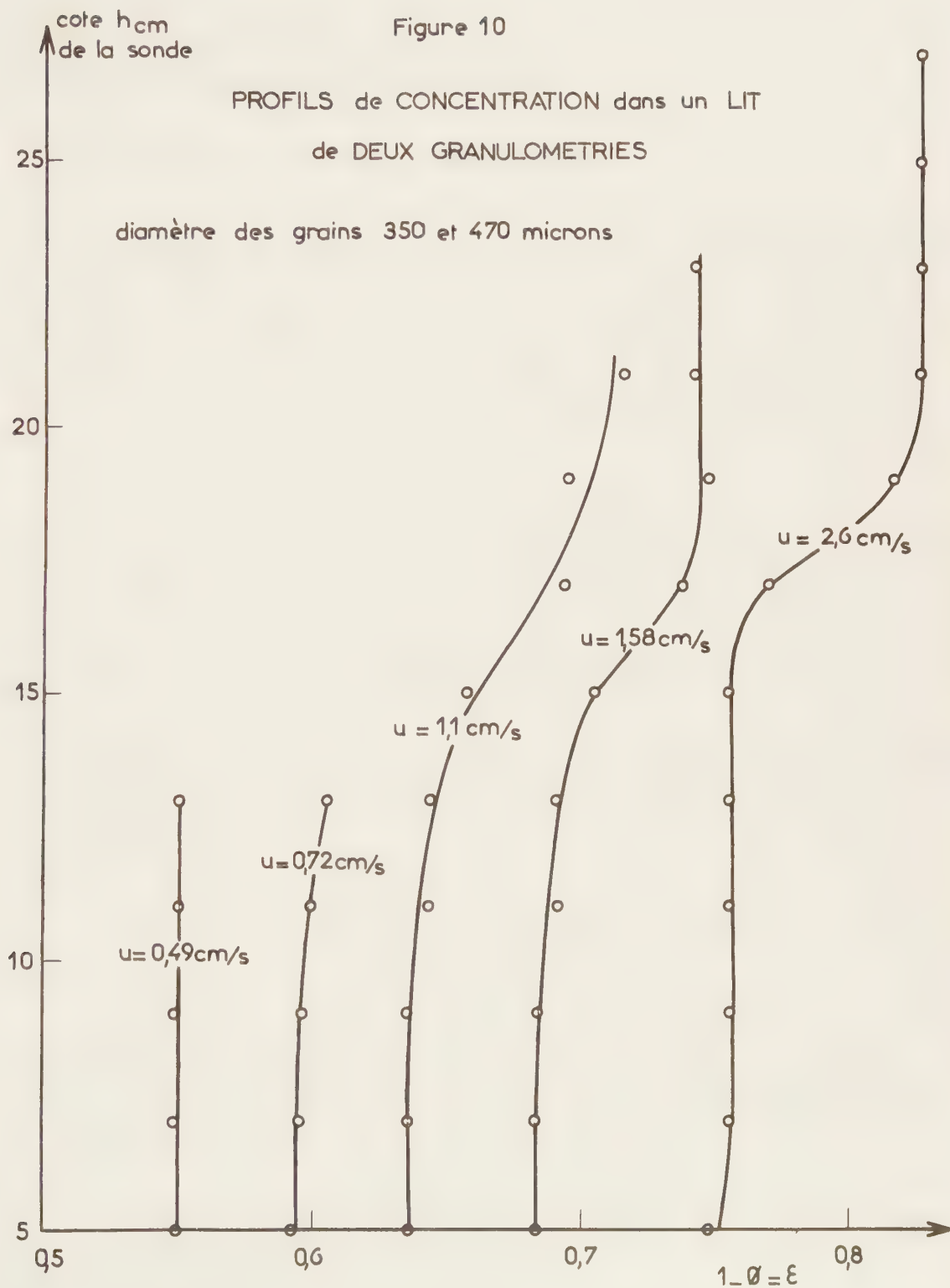


Figure 9

PROFILS de CONCENTRATION dans les LITS de DIVERSES MASSES
d'un MATERIAU DONNE ($d_g = 520 \mu$)



OHMAE (F3), au phénomène de solubilité réciproque de deux liquides. Toutefois, il faut être prudent, car nous ne savons pas relier la conductivité d'une suspension "binaire" à son taux de porosité.

c - influence de la masse du lit.

La vitesse du fluide étant donnée, si on fait varier la quantité de solide dans le lit, on observe (figure 9) que pour les faibles masses il n'y a pas de zone à porosité constante. Lorsque la masse augmente, une zone à porosité constante apparaît et sa longueur croît avec la masse. L'absence de cette zone aux faibles masses pourrait être imputable à la mesure de conductivité elle-même qui est faussée au voisinage des extrémités du lit.

2-2-1-3 - conclusion

Les concentrations en grains dans l'axe des lits fluidisés de billes de verre (même densité) d'une granulométrie serrée, sont constantes de la base au sommet.

Il n'en est pas de même dès que l'écart-type de la distribution de diamètres de grains augmente suffisamment.

Dans toute la suite de ce texte, tous les résultats indiqués correspondront à des essais sur des lots à écart-types relativement faibles, comme il a été dit au précédent Chapitre.

2-2-2 - Fluctuations de conductance

2-2-2-1 - préliminaire

Ici, deux sortes de sondes ont été employées : la sonde horizontale, puis la sonde verticale. La première a été utilisée pour mesurer les fluctuations à divers niveaux dans le lit, la seconde pour des mesures en un point donné.

2-2-2-2 - avec la sonde horizontale

On appelle h la cote de la sonde au dessus du support du lit, H la hauteur de ce lit, et H_m sa valeur au minimum de fluidisation.

Plusieurs modes de présentation des résultats sont possibles :

a - soit donner les valeurs de $\frac{\Delta \phi}{\phi}$ en un point donné en fonction de la valeur $\xi = 1 - \phi$ de la porosité en ce point.

b - soit porter les valeurs de $\frac{\Delta \phi}{\phi}$ en fonction du rapport h/H .

c - soit représenter $\Delta \phi / \phi$ en fonction de H_m/H .

Nous avons préféré les deux derniers et en particulier le mode b qui tient compte de la position de la mesure dans l'axe du lit sous la forme du rapport h/H .

résultats =====

C'est ainsi que les résultats de mesures à divers niveaux dans le lit ont été représentés sur les figures 11 et 12. Ce mode de représentation présente un double intérêt puisqu'il permet de mettre en évidence :

- des courbes "isocotes" ou d'égale cote h qui permettent de comparer les variations de $\Delta \phi / \phi$ en divers points de l'axe du lit.

- des courbes "isovitesses" ou d'égale vitesse du fluide ($H = \text{constante}$) qui sont en réalité les profils verticaux des fluctuations.

Les premières ont été tracées en pointillés, les secondes en traits continus.

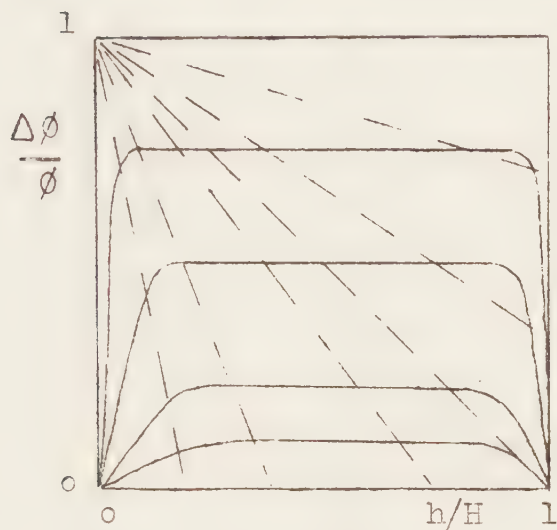
Ces résultats nous amènent aux conclusions suivantes :

(a)- les lignes isocotes sont bien définies. Elles sont semblables entre elles. La variation de $\Delta \phi / \phi$ avec l'expansion du lit se rapporte à la même loi, quelle que soit la position de la sonde dans l'axe du lit. En première approximation, les isocotes sont assimilables à des droites.

(b) - les lignes isovitesses sont beaucoup moins définies que les précédentes. Cependant, on voit bien apparaître (figures 11 et 12) sur chaque courbe, une

croissance rapide de la fluctuation caractéristique de la base du lit. Ces dernières tranches du lit sont en effet une région d'établissement des fluctuations; au contraire, les parties supérieures du lit constituent une zone de disparition des fluctuations (discontinuité des fluctuations au passage du lit fluidisé au fût vide).

Nous pouvons comparer ces conclusions avec le croquis théorique ci-contre



qui représenterait avec les notations des figures 11 et 12 les fluctuations à divers niveaux dans un lit homogène idéal.

(c) - ces courbes ou profils longitudinaux des fluctuations ne sont pas rigoureusement horizontales entre les deux zones de discontinuité, ce qui conduirait à penser que l'amplitude des fluctuations varie avec la position. On observe, au contraire, en adoptant le mode de représentation $c(\Delta\phi/\phi)$ en fonction de Hm/H que les points expérimentaux peuvent être représentés par une seule courbe dans la zone d'erreur autour de cette courbe (figure 13).

Seuls, les points correspondant aux faibles cotes sont fréquemment hors de cette zone.

conclusion

=====

Les résultats donnés ci-dessus nous amènent à conclure à l'homogénéité des lits obtenus expérimentalement. En effet, sauf les sections inférieure et supérieure du lit (zones de discontinuités) les valeurs des fluctuations sont à l'erreur expérimentale près, identiques en tout point de l'axe du lit.

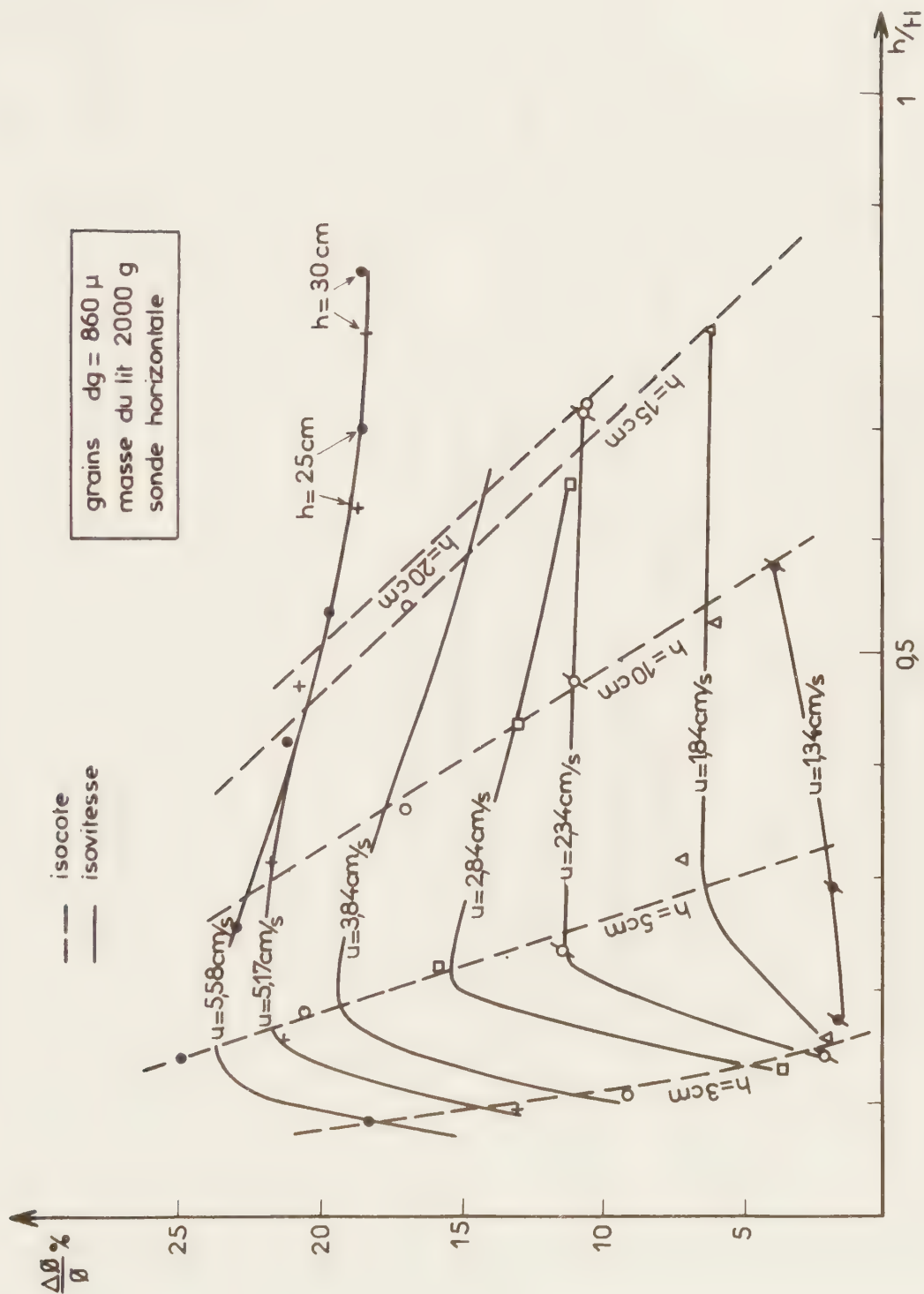


Figure 11

FLUCTUATIONS À DIVERS NIVEAUX dans le LIT

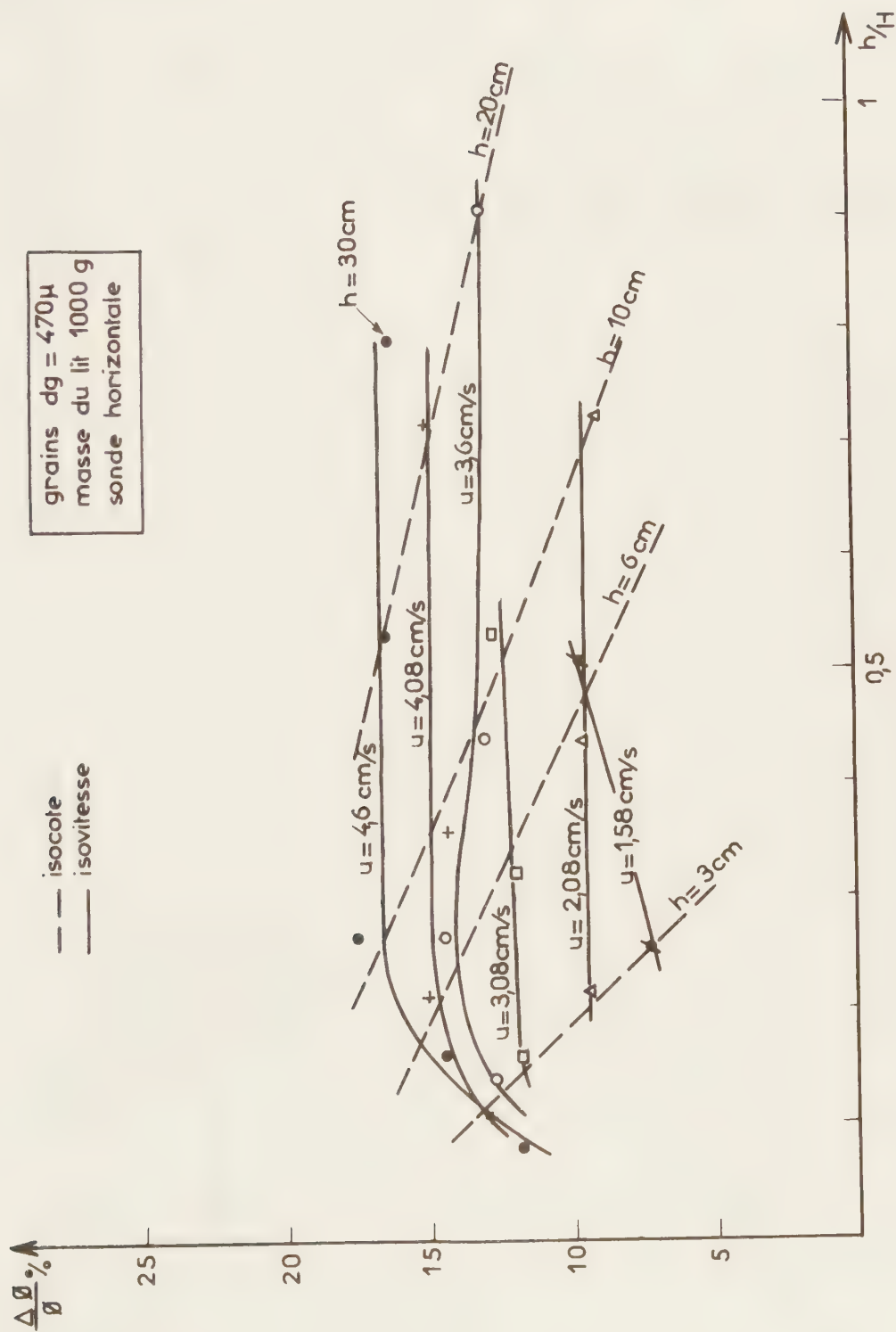
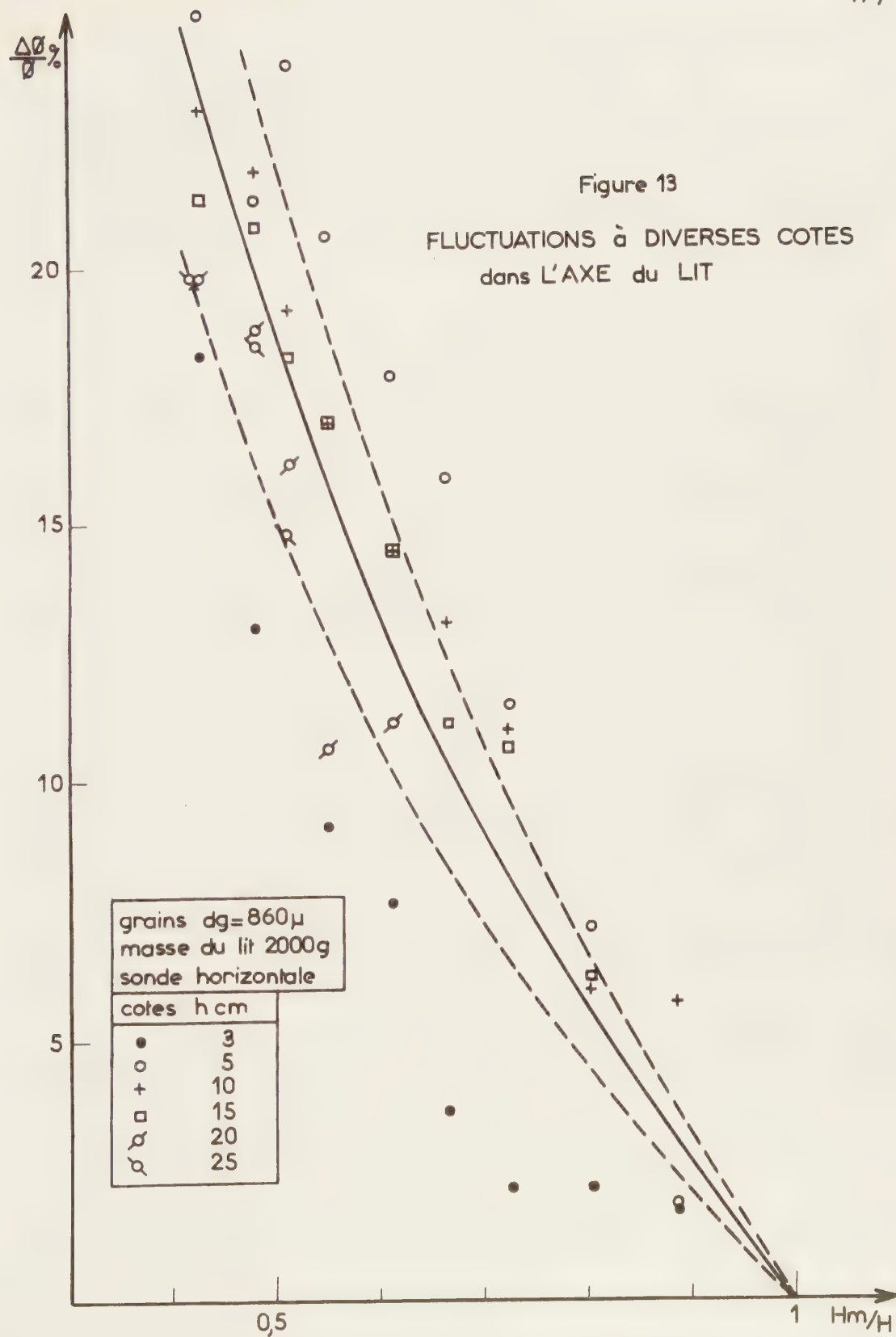


Figure 12

FLUCTUATIONS À DIVERS NIVEAUX dans le LIT





2-2-2-3 - avec la sonde verticale n°1 ou n°2)

Cette sonde a été employée pour mesurer les fluctuations de conductance électrique dans le lit en un point donné de ce lit, à la cote $h = 7$ cm. (ici h désigne la distance de la grille au milieu de la longueur de l'électrode). La masse du lit dans tous ces essais a été de 1000 g.

résultats

=====

Sur un lit donné, les fluctuations sont mesurées pour divers taux d'expansion. La figure 14 donne les variations de $\Delta \phi / \phi$ en fonction du taux de porosité locale pour divers diamètres de grains envisagés. Lorsque les diamètres des grains dans deux essais sont trop voisins, il arrive que les courbes se chevauchent.

A partir de cette figure, on peut déduire les variations des fluctuations avec la vitesse du fluide et avec le diamètre des grains.

effet des variables

=====

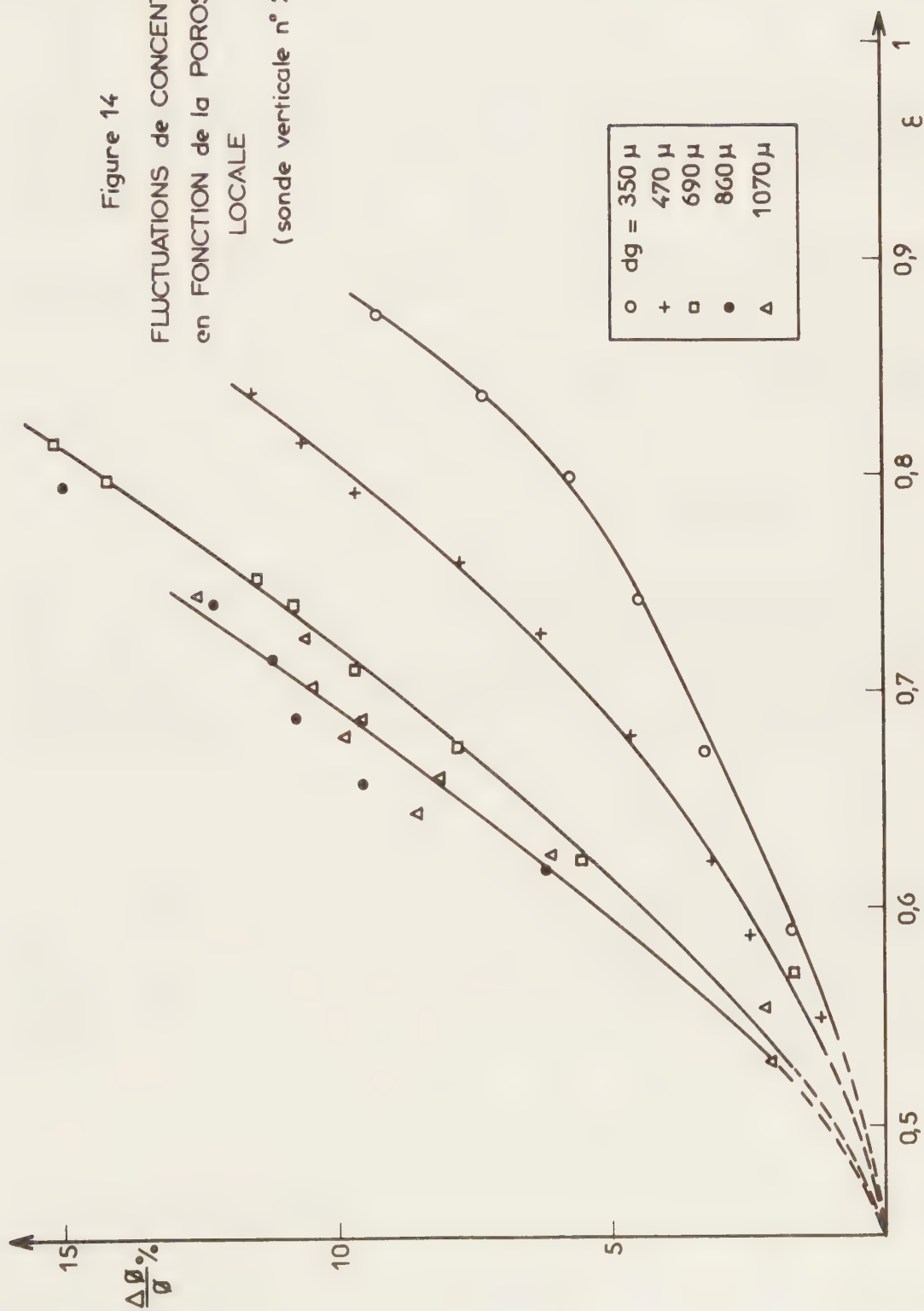
La variation de $\Delta \phi / \phi$ avec ξ est quasi-exponentielle; les fluctuations qui s'annulent dès qu'il y a empilement des grains (minimum de fluidisation), croissent avec la porosité, donc avec la vitesse du fluide et cela d'autant plus rapidement qu'on se rapproche de $\xi = 1$.

Une augmentation de la dimension moyenne des grains entraîne, à porosité constante, une augmentation des fluctuations.

La masse spécifique du matériau fluidisé n'a pas été variée dans ces essais qui ont tous été réalisés sur des lots de billes de verre.

Ces résultats de mesures de fluctuations feront l'objet du paragraphe 3 de ce même Chapitre.

Nous allons maintenant décrire des essais sur une sonde de géométrie assez particulière.



2-3 - Mesures sur sonde à quatre électrodes

2-3-1 - but de ces mesures

Le reproche que l'on fait à toute mesure locale par introduction d'une sonde dans le lit fluidisé est l'éventualité d'une perturbation du comportement du lit à cet endroit qui risque de conduire à des résultats erronés.

En particulier, la question se pose avec la sonde horizontale dont les électrodes sont normales à l'écoulement général.

C'est pourquoi nous avons imaginé l'utilisation d'une sonde à géométrie cubique (figure 15), déjà décrite en T 2.

2-3-1-1 - mesures possibles

Cette sonde porte 4 électrodes; il y a donc 6 combinaisons possibles d'électrodes prises deux à deux. Par conséquent, cette géométrie particulière nous permet de disposer de 6 mesures de porosité et de 6 mesures de fluctuations. La comparaison de ces valeurs entre elles nous renseignera sur l'effet de l'introduction de la sonde dans le lit.

2-3-1-2 - autre avantage

On sait que s'il est aisé de faire des mesures dans le lit entre deux points situés sur une même horizontale, il n'en est pas de même pour deux points placés sur une même verticale. La difficulté est levée par l'emploi de cette sonde, si toutefois la perturbation apportée est faible. Des informations intéressantes pourront être tirées de ces essais.

2-3-2 - résultats obtenus

Deux séries d'essais ont été réalisées avec des particules de diamètres $d_g = 470$ microns et $d_g = 1070$ microns.

- d'une part, des mesures en un point donné du lit en fonction de la vitesse du fluide ($h = 7$ cm de la grille au milieu du cube).

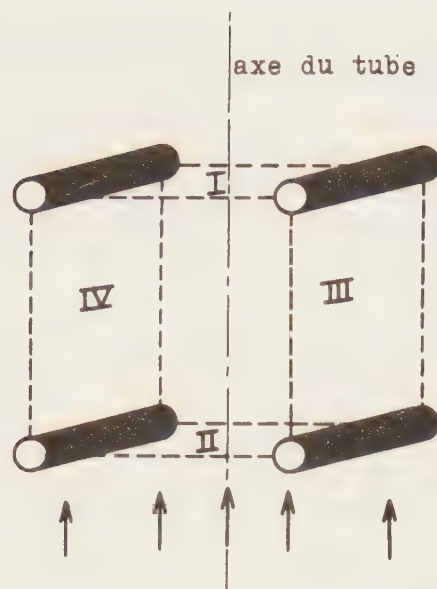


Figure 15

CELLULE CUBIQUE
(SCHEMA)

Tableau T 4 : RÉSULTATS D'UN ESSAI

$d_g = 1070 \mu$; $M = 1000 g$; $u = 4,6 \text{ cm/s}$				
h cm	paire d'électrodes	porosité ε	$\frac{\Delta \phi}{\phi}$ %	d° anis.
3	I	0,742	17,64	1,52
	III	0,720	11,2	
	II	0,722	13,55	
	IV	0,720	9,26	
6	I	0,742	13,8	1,35
	III	0,720	10,18	
	II	0,722	13,7	
	IV	0,720	10,2	
9	I	0,740	14,8	1,07
	III	0,722	12,55	
	II	0,735	13,78	
	IV	0,740	14,1	
11	I	0,742	14,5	1,11
	III	0,735	13,25	
	II	0,735	13,85	
	IV	0,740	12,25	

- d'autre part, des mesures suivant l'axe du lit, la vitesse du fluide étant maintenue constante.

Nous désignerons par l'un des chiffres romains I, II, III, IV, chacune des paires d'électrodes autres que les paires diagonales (nous ne considérerons pas ces dernières, l'écartement des électrodes étant différent de celui des autres paires).

2-3-2-1 - porosités locales

Les valeurs des quatre porosités sont très voisines comme nous pouvons le constater sur le tableau T 4 qui donne les résultats d'un essai.

On observe que, sauf aux très basses parties du lit, la valeur de la porosité, et par conséquent le nombre de grains par unité de volume, est indépendante de la paire d'électrodes considérée. Ces mesures de porosité locales indiquent donc une isotropie de la porosité du lit.

2-3-2-2 - fluctuations

Considérant de nouveau le tableau T 4, on voit que les fluctuations suivant les faces I et II sont voisines, ainsi que pour les faces III et IV. Donc, s'il existe une perturbation apportée par la sonde, elle est faible puisqu'en un point situé immédiatement en arrière du jeu II, c'est-à-dire dans le plan du jeu d'électrodes I, on mesure la même porosité et pratiquement les mêmes fluctuations.

2-3-2-3 - anisotropie des fluctuations

Les fluctuations mesurées avec les paires I et II traduisent les fluctuations du nombre de grains dans le sens vertical; pour III et IV elles correspondent à des fluctuations horizontales, dans le sens normal aux lignes de courant.

Le rapport :

$$\frac{\left[\frac{\Delta \phi}{\phi} \right] \text{I} + \left[\frac{\Delta \phi}{\phi} \right] \text{II}}{\left[\frac{\Delta \phi}{\phi} \right] \text{III} + \left[\frac{\Delta \phi}{\phi} \right] \text{IV}} = d^c_{\text{anis.}}$$

reflète le degré d'anisotropie des fluctuations. Ses valeurs pour l'essai correspondant ont été indiquées dans le tableau T 4. La figure 16 donne les variations de ce degré d'anisotropie d'une part en fonction de la vitesse du fluide, d'autre part en fonction de la distance de la sonde à la grille pour deux dimensions de particules.

En un point donné du lit (Figure 16_a) les fluctuations apparaissent comme d'autant plus anisotropes que la vitesse du fluide est faible, voisine de celle correspondant au minimum de fluidisation. Aux vitesses élevées, le degré d'anisotropie est faible. Le phénomène est identique pour les deux diamètres de grains utilisés.

Quant aux variations du degré d'anisotropie en fonction de la distance à la grille, elles sont représentées Figure 16_b pour des grains de 1070 microns de diamètre. Il apparaît que pour $h = 3$ cm ce degré est voisin de 1,5, c'est-à-dire que les fluctuations verticales sont 1,5 fois plus grandes que les fluctuations latérales. Dès que h devient supérieur à 7 cm, le rapport est de l'ordre de 1,1, donc voisin de l'isotropie.

2-3-3 - conclusion

L'emploi d'une sonde quadrupolaire cubique nous a permis de montrer que, dans les lits fluidisés utilisés dans cette étude, la porosité était isotrope, indépendante de la direction de la mesure. Sauf aux faibles vitesses du fluide, on peut aussi considérer que les fluctuations sont isotropes. Ces conclusions n'intéressent pas les parties basses du lit.

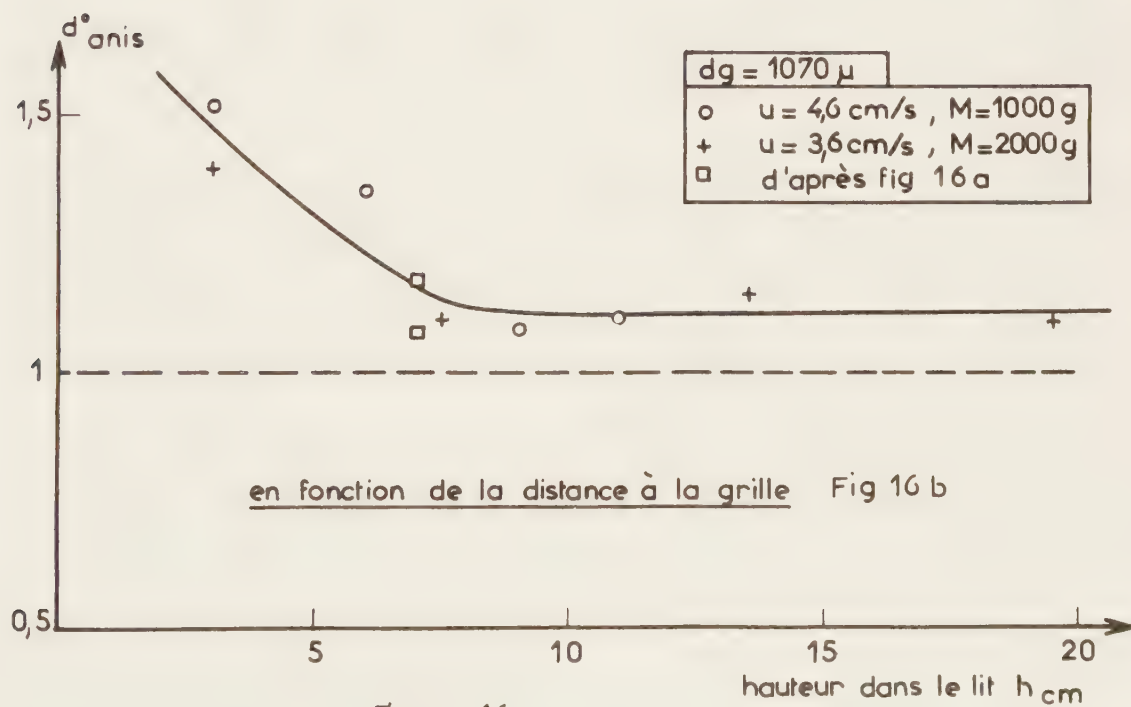
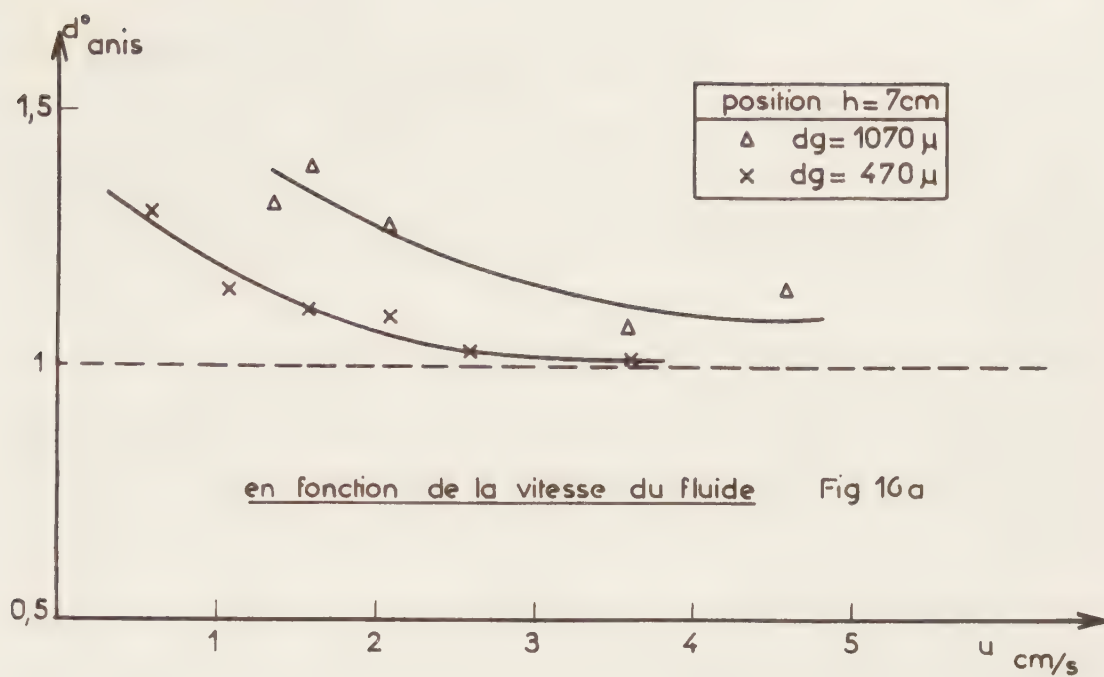


Figure 16

DEGRE D'ANISOTROPIE des FLUCTUATIONS

3 - INTERPRETATION DES RESULTATS

Avant d'aborder l'interprétation proprement dite des résultats précédents, il nous a paru nécessaire de consacrer un paragraphe à un très récent travail de fluidisation liquide. Dans une troisième partie, nous confronterons nos résultats avec la théorie de RUCKENSTEIN.

3 - 1 - Travaux de VOLPICELLI, MASSIMILLA et ZENZ (V3).

Alors que le présent Chapitre était en cours de rédaction, nous avons eu connaissance d'une communication de ces auteurs sur les hétérogénéités en fluidisation liquide-solide.

3-1-1 - leur méthode - leurs conclusions.

Afin d'étudier la distribution du solide dans le lit, ainsi que le mouvement des particules individuelles par une méthode photographique, ils ont expérimenté une colonne de fluidisation à deux dimensions : section rectangulaire de faible largeur de manière qu'une seule couche de sphères puisse y être placée.

Aux faibles porosités, la circulation du solide s'étend à tout le lit : circulation ascendante près des parois latérales et au centre de la colonne. Aux fortes vitesses, le mouvement des particules (billes d'acier, d'aluminium, de P.V.C., d'environ 3 mm de diamètre, fluidisées par de l'eau ou de la glycérine) apparaît comme étant plus individuel. Les vitesses moyennes des particules augmentent avec le nombre de Reynolds.

Ce mouvement "quasi-aléatoire", c'est-à-dire obéissant apparemment aux lois du hasard, et le fait que l'énergie cinétique moyenne d'une sphère augmente avec l'énergie mécanique perdue par seconde par le fluide dans le lit (à partir de leurs résultats, on peut montrer que cette énergie cinétique varie comme la puissance 1,35 de l'énergie mécanique dépensée), les conduit à suggérer une méthode d'analyse vectorielle. Cette dernière servirait à étudier le mouvement des particules aux fortes porosités comme elle a servi pour démontrer l'isotropie du mouvement brownien.

Si le mouvement est anisotrope, les extrémités des vecteurs vitesses se placent sur une ellipse dont l'axe principal est confondu avec la verticale. Leurs expériences ont montré que le degré d'anisotropie

variait de 1,25 pour les faibles nombres de Reynolds à 1,54 pour des nombres de Reynolds élevés.

On donne que la porosité à laquelle se produit la transition entre la circulation des particules et leur mouvement au hasard est de l'ordre de 0,70 - 0,75.

3-1-2 - comparaison avec nos résultats

Les conclusions de ces auteurs ne sont évidemment pas transposables sans prudence au cas général de la fluidisation, car la géométrie de leur appareil est bien particulière. Mais nous pouvons les confronter avec nos résultats à la sonde quadrupolaire et qui, eux, concernent le cas général.

Le degré d'anisotropie dont nous avons parlé chiffre l'importance du mouvement moyen vertical des particules devant le mouvement moyen horizontal (ou radial). On doit donc faire les remarques suivantes :

remarque 1 : circulation importante (à direction préférentielle verticale) des particules aux faibles vitesses laissant peu à peu place à un mouvement quasi-isotrope des grains lorsque la vitesse du fluide augmente.

remarque 2 : cette circulation existe encore dans les parties basses du lit, même aux grandes vitesses.

remarque 3 : ces constatations, jointes à celle de l'isotropie de la porosité du lit, nous amènent à considérer le lit fluidisé comme un système quasi-isotrope.

Nos résultats sont donc en assez bon accord avec ceux de VOLPICELLI et coll.

3-2 - Les fluctuations de densité

3-2-1 - dans un fluide quelconque

Une application intéressante de la théorie générale des fluctuations a été faite aux fluctuations de densité d'un fluide. On montre (R 11) que, dans un élément de volume V d'un fluide, l'écart quadratique moyen

$\Delta \rho^2$ des fluctuations de la densité ρ est donné à température constante par la relation :

$$\boxed{\left[\frac{\Delta \rho}{\rho} \right]^2 = \frac{R}{N} \cdot \frac{T}{V} \cdot \beta_T} \quad (4)$$

où { T est la température absolue
 R est la constante des gaz parfaits
 N est le nombre d'Avogadro
 $\beta_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ est le coefficient de compressibilité isotherme.

La formule précédente est valable dans la mesure où les fluctuations sont dues aux hasards des mouvements moléculaires.

a) pour un gaz parfait $P.V = R.T$
 il vient $\left[\frac{\Delta \rho}{\rho} \right]^2 = \frac{1}{N}$ ou $\sqrt{\left[\frac{\Delta \rho}{\rho} \right]^2} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (5)$

On retrouve la loi générale : la fluctuation de la densité ou du nombre d'individus dans un échantillon restreint pris dans une population infinie, varie comme l'inverse de la racine carrée du nombre d'individus de l'échantillon.

En particulier, s'il y a en moyenne une seule molécule dans le volume échantillon V, les fluctuations seront telles que $\sqrt{(\Delta \rho / \rho)^2} = 100 \%$.

L'équation (5) est aussi celle qui donne les fluctuations du nombre n de molécules de soluté dans une petite partie d'une solution diluée : $\overline{(\Delta n / n)^2} = 1/n$

b) pour un gaz de Van der Waals.

Dans le cas de l'équation d'état $P \cdot (V - b) = R.T$ où b désigne le covolume, l'expression (4) conduit aisément à :

$$\boxed{(\Delta \rho / \rho)^2 = 1/N \cdot (1 - b/V)^2} \quad (6)$$

c'est-à-dire que l'on a introduit le terme correctif $-\frac{b}{V}$ qui tient compte du volume non négligeable des particules.

3-2-2 - Extension au lit fluidisé

Supposons que les mouvements des grains soient statistiquement indépendants. On peut alors utiliser la relation (6) pour représenter la fluctuation

$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta \phi}{\phi}$ (puisque $\frac{n}{V} = \frac{\phi}{v_g}$) du nombre de grains dans l'élément de volume V :

$$\left[\frac{\Delta n}{n} \right]^2 = \left[\frac{\Delta \phi}{\phi} \right]^2 = \frac{1}{n} (1 - b/V)^2$$

Cette analogie avec un fluide ou avec une solution est parfaitement plausible après ce que nous avons été amenés à conclure au paragraphe 2.

3-1-2-1 - le "covolume" des particules

Le minimum de fluidisation correspond à $V = b_m$; les fluctuations seront alors nulles. Il est logique d'admettre que la disparition des fluctuations correspond à l'empilement le plus lâche des grains, c'est-à-dire pour $\xi_m = 0,476$ (système cubique).

Alors $b_m = n_m \cdot v_g / (1 - \xi_m)$ si n_m est le nombre de grains contenus dans la cellule lorsque $\xi = \xi_m$.

$$\text{soit } b_m = \frac{6}{\pi} \cdot n_m \cdot v_g$$

Lorsque le lit est fluidisé, on écrit encore l'encombrement cubique des grains :

$$\text{soit } b = \frac{6}{\pi} \cdot n \cdot v_g \quad \text{avec } n = \frac{V(1-\xi)}{v_g} = \frac{V \cdot \phi}{v_g}$$

$$\frac{b}{V} = \frac{6}{\pi} (1-\xi) = \frac{6}{\pi} \cdot \phi$$

On obtient finalement :

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta \phi}{\phi} = \left(\frac{1}{n} \right)^{1/2} \left[1 - \frac{6}{n} \phi \right] = \left(\frac{v_g}{V} \right)^{1/2} \cdot \frac{1 - \frac{6}{n} \phi}{\phi^{1/2}}$$

$$(7) \quad \boxed{\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta \phi}{\phi} = \left(\frac{v_g}{V} \right)^{1/2} \cdot f(\phi)} \text{ si } f(\phi) = \frac{1 - \frac{6}{n} \phi}{\phi^{1/2}}$$

Cette expression donne les fluctuations du nombre de grains dans V , égales aux fluctuations résultant d'un échantillonnage restreint dans une population de grains statistiquement indépendants.

Plus généralement, si V_p désigne le volume de "l'individu" de la population contenue dans V , la fluctuation du nombre n_p de ces individus est donnée par :

$$\boxed{\frac{\Delta n_p}{n_p} = \frac{\Delta \phi}{\phi} = \left(\frac{V_p}{V} \right)^{1/2} \cdot f(\phi)} \quad (8)$$

3-2-3 - Application aux résultats expérimentaux

3-2-3-1 - vérification de la relation (8)

Les couples de valeurs $[\Delta \phi / \phi; f(\phi)]$ pour deux sondes verticales ont été portés sur les figures 17 et 18.

Nous voyons que dans le domaine de porosité couvert dans ces expériences ($\xi < 0,85$ pour les grains les plus fins) les points expérimentaux s'alignent convenablement sur des droites passant par l'origine, donc d'équation

$$\Delta \phi / \phi = K \cdot f(\phi)$$

La pente de ces droites, soit $K = (V_p/V)^{1/2}$ diminue avec le diamètre de la particule. Les valeurs correspondant aux figures sont données au tableau T 5; nous allons prendre ces valeurs comme base de l'interprétation suivante.

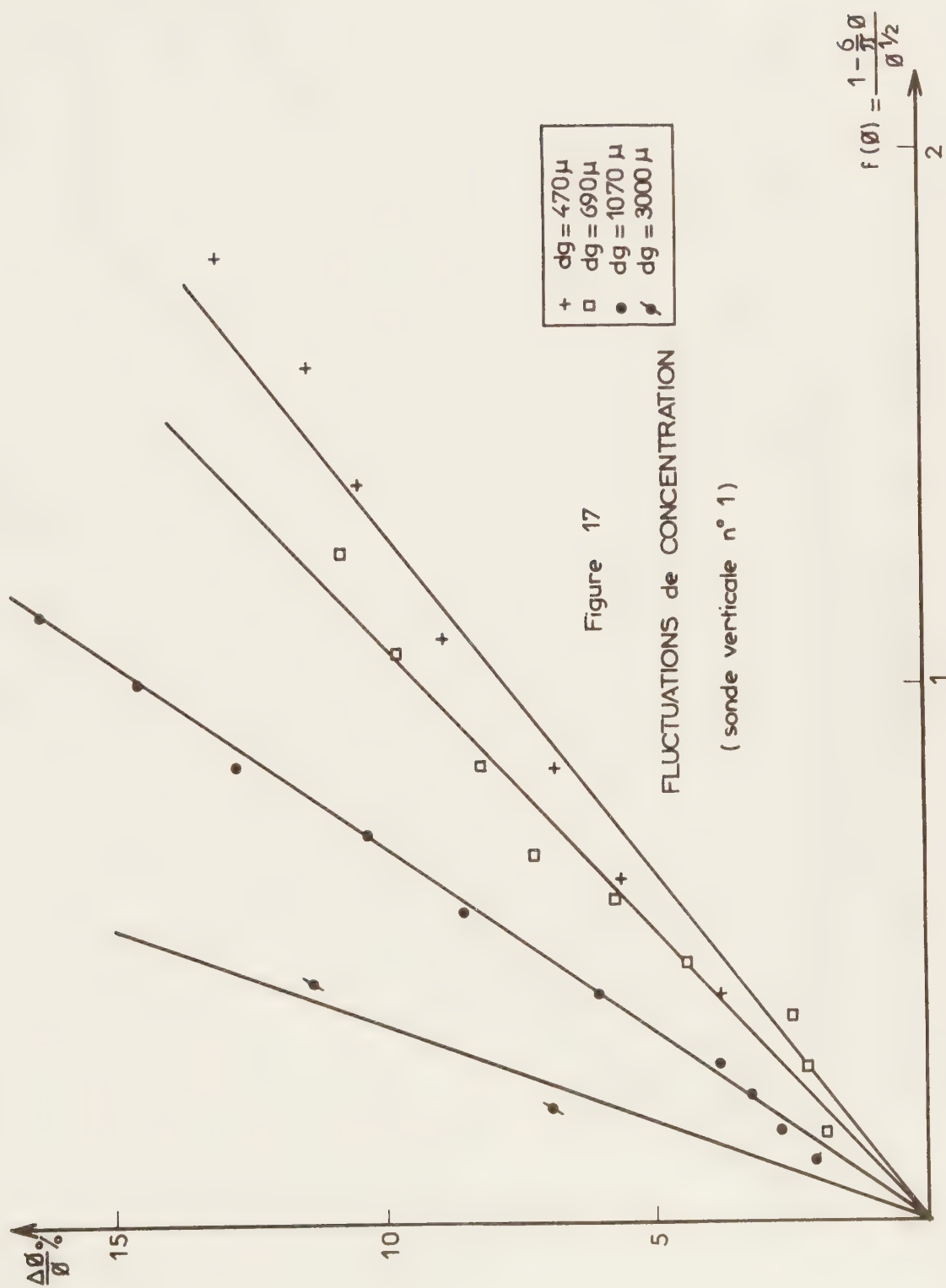


Figure 17

FLUCTUATIONS de CONCENTRATION

(sonde verticale n° 1)

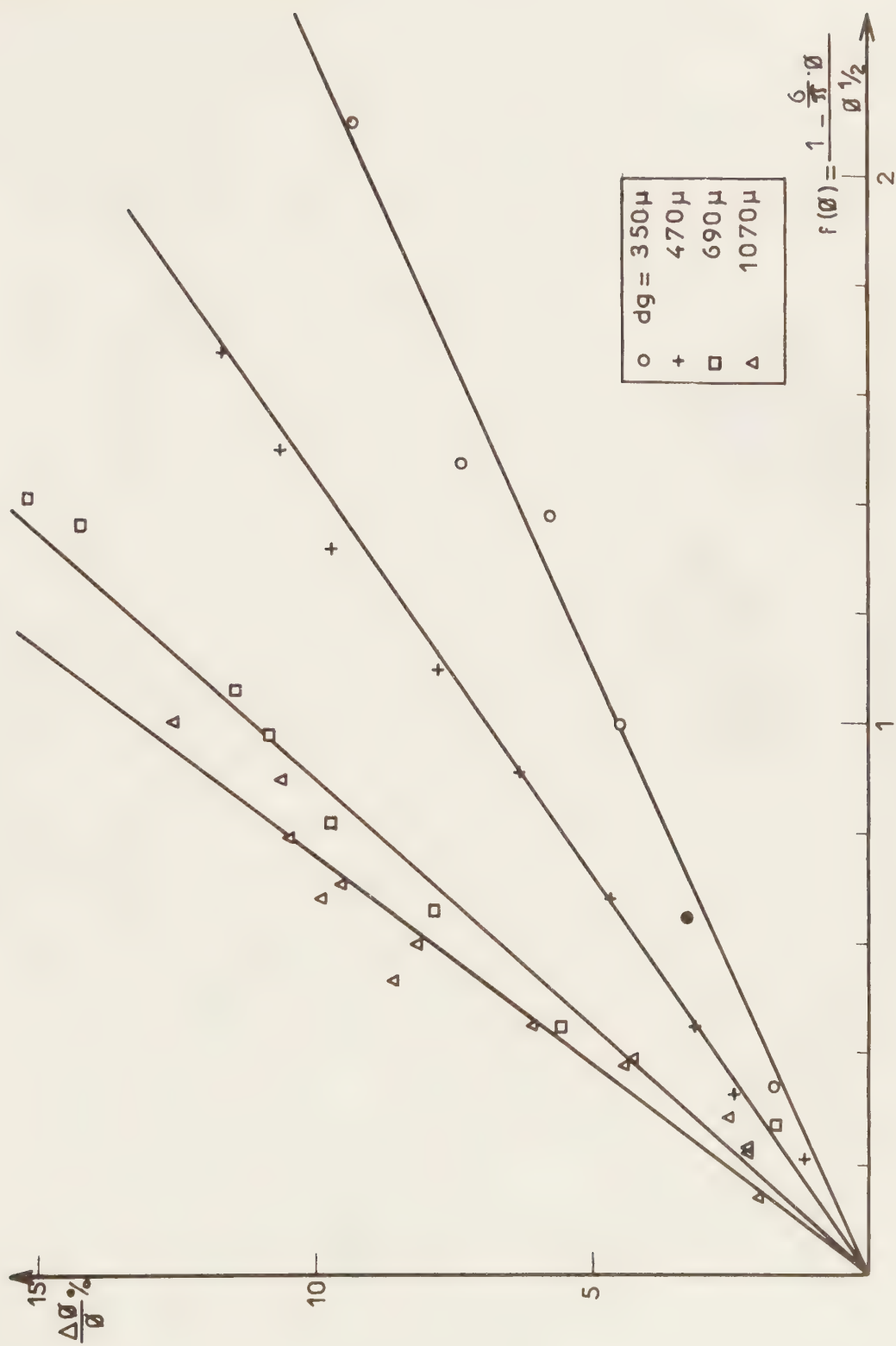


Figure 18

FLUCTUATIONS de CONCENTRATION (sonde verticale n° 2)

TABLEAU T5

	d_g microns	V_p/V	V_{cm}^*	n_p ($\xi=0,7$)	a	D_p microns	D_p/d_g
sonde n° 1 verticale n° 1	470	$60,84 \cdot 10^{-4}$	$8,86 \cdot 10^{-3}$	94	2930	8340	17,7
	690	$88,36 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{-2}$	65	1345	8630	12,5
	1070	$210 \cdot 10^{-4}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$	27	857	12600	11,8
	3000	$380 \cdot 10^{-4}$	$3,72 \cdot 10^{-1}$	15	70	15400	5,1
sonde n° 2 verticale n° 2	350	$20,25 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	280	2360	5780	16,5
	470	$49,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	117	2360	7750	16,5
	690	$126,56 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	46	1926	10670	15,4
	1070	$177 \cdot 10^{-4}$	$3,62 \cdot 10^{-2}$	33	720	13000	12,1

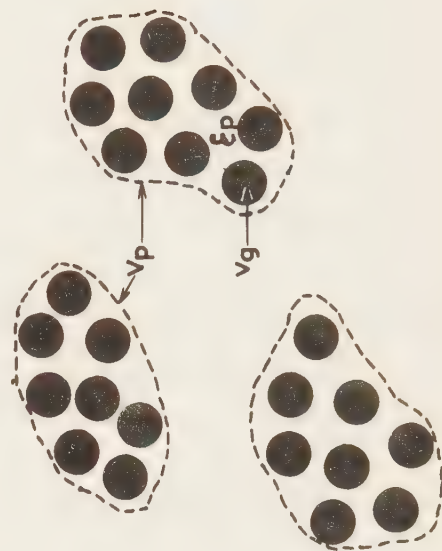


Figure 19

GROUPES DE PARTICULES

Nous voyons en premier lieu que V_p/V augmente moins rapidement que d_g^3 comme l'indique la relation (7).

Supposons que, pour chaque valeur de d_g de ce tableau, l'"individu" soit la particule elle-même, c'est-à-dire que $V_p = v_g$. Dans ces conditions, de la valeur de $\frac{V_p}{V} = \frac{v_g}{V}$ on peut déduire la valeur de V^* , volume de la zone explorée ($V^* = \text{constante}$). Des valeurs de V^* ainsi calculées sont données dans le tableau T 5. On voit qu'elles sont :

- variables d'un diamètre de grains à l'autre
- incompatibles, car très faibles (de l'ordre de 10^{-2} cm^3) avec la géométrie de la cellule correspondante et avec la valeur V estimée de ce volume.

Ainsi, les fluctuations mesurées sont toujours supérieures à celles que donnerait l'expression (7), c'est-à-dire aux fluctuations dans une population de grains statistiquement indépendants.

3-2-3-2 - modèle des "groupes" de grains

Des remarques précédentes, il découle que V_p est supérieur à v_g .

Il est raisonnable de chercher une interprétation de cet écart dans une image de la fluidisation dans laquelle des "groupes" de particules se déplaceraient dans le lit à la manière d'unités individuelles.

Ainsi, on suppose maintenant que V_p est le volume apparent d'un groupe de particules. Les résultats indiquent qu'il ne varie sensiblement pas au cours de la fluidisation.

(a) - composition d'un "groupe" de grains

Désignons, comme le montre la figure 19 par :

V_p le volume moyen apparent des groupes contenus dans le volume V de la cellule de mesure

a le nombre moyen de grains par groupe

n_p le nombre moyen de ces groupes dans V

ξ_p la porosité "intra groupe"

ξ la porosité d'ensemble du volume V .

On écrit que ξ est la somme de la porosité des groupes et de celles qui existe entre eux, soit :

$$\xi = \frac{n_p \cdot V_p \cdot \xi_p + V - n_p \cdot V_p}{V} = 1 - (1 - \xi_p) \cdot n_p \cdot \frac{V_p}{V} \quad (9)$$

- si $\xi_p = 0$, $n_p \cdot V_p = n \cdot v_g$. Les grains sont individualisés.

- si $\xi_p = \xi$, $n_p \cdot V_p = V$. Le volume occupé par les groupes de grains est égal au volume de la cellule. On retrouve le cas précédent.

- si $\xi_m < \xi_p < \xi$. Le groupe est un "nuage" de grains.

- si $\xi = \xi_m$ (porosité du minimum de fluidisation) on a alors un "paquet" compact de grains (grains en contact).

$$(\beta) = \frac{\text{nombre de paquets} - \text{nombre de grains}}{\text{par paquets}}$$

$$\text{Nous pouvons écrire d'après (9) : } n_p = \frac{1}{1 - \xi_p} \cdot \frac{1 - \xi}{V_p/V}$$

Le nombre moyen a de grains par groupe est lié à V_p par la relation suivante :

$$V_p = \frac{a \cdot v_g}{1 - \xi_p} \quad \text{d'où} \quad a = \frac{(1 - \xi_p) V_p}{v_g}$$

Ces deux quantités n_p et a ne peuvent être calculées qu'en faisant une hypothèse sur la valeur de ξ_p qu'après ce qui précède, est nécessairement comprise entre ξ_m et ξ . En effet, le fait que V_p reste constant dans le domaine de porosité étudié, ne signifie pas que a reste constant quel que soit ξ , mais que le rapport $\frac{a}{1 - \xi_p}$ reste constant.

Les valeurs maximales de n_p et de a seront données dans l'hypothèse de l'existence de paquets compacts de grains ($\xi_p = \xi_m$).

Ainsi, à titre d'exemple, nous avons donné au tableau T 5 les valeurs de n_p pour $\xi = 0,7$ ainsi que les valeurs de a dans l'hypothèse $\xi_p = \xi_m = 0,476$. Dans ce tableau nous avons aussi fait figurer le diamètre D_p de

la sphère dont le volume est égal à V_p ainsi que le rapport D_p/d_g .

Nous voyons qu'à porosité donnée le nombre de paquets par unité de volume du lit diminue assez rapidement dès que d_g augmente. Le "taux d'agglomération" "a" dans ces paquets diminue lui aussi lorsque la dimension des grains augmente. Ainsi, par exemple, pour les grains de 350 microns de diamètre, la cellule de mesure (d'un volume de 50 cm³ environ) de la sonde verticale n°2, contient en moyenne 280 paquets, contenant chacun 2360 grains, chaque paquet ayant un "diamètre" moyen de l'ordre de 5,8 mm. Au contraire, pour des grains de 1070 microns, chaque paquet, de 13 mm de diamètre contient 720 grains et il y a 33 paquets dans la cellule.

3-2-3-3 - conclusion

Les fluctuations de concentration sont égales aux fluctuations statistiques de groupes de particules. Ceci signifie que le grain ne se déplace pas seul, mais dans un ensemble de particules; ce dernier se comporte comme un ensemble cohérent de gros volume.

Bien sûr, l'existence de ces groupes (nuages ou paquets) n'est pas permanente; ils doivent être détruits dans les chocs et on doit leur accorder une certaine durée de vie.

Mais cette analogie avec les fluctuations de densité dans un fluide quelconque nous amène logiquement à imaginer l'état du lit comme étant celui d'un "chaos" de groupes de grains. On songe alors à considérer le lit fluidisé homogène comme un gaz de groupes de grains du type Van der Waals.

3-2-4 - comparaison avec le modèle chaotique

Nous avons cité au Chapitre I le travail de HOUGHTON (H6) qui développe le modèle de diffusion du lit homogène. Il traite la diffusion des particules comme un processus de Markoff et suppose une distribution gaussienne des vitesses des particules. Les équations obtenues sont symétriques en ce qui concerne l'interchangeabilité des vitesses du fluide et des particules.

Cette théorie a pour but de confronter les valeurs expérimentales des diffusivités (travaux de KRAMERS et

coll., HANRATTY et coll.) avec les valeurs théoriques déduites du modèle de diffusion.

La différence d'ordre de grandeur importante entre théorie et expérience, est attribuée à l'existence de phénomènes à l'échelle de plusieurs diamètres de particules. L'auteur retrouve l'ordre de grandeur des diffusivités expérimentales en appliquant son modèle à des groupes de sphères, chaque groupe se comportant comme une grosse sphère (figure 20).

En particulier, pour des grains, (billes de verre) de diamètre $d_g = 0,5$ mm, HOUGHTON considère que le diamètre de cette grosse sphère est 10 fois plus grand que celui de la particule individuelle. Ainsi, avec les notations du paragraphe 3-2-3 on déduit le volume du groupe de sphères et le nombre moyen de grains par groupe dans l'hypothèse $\xi_p = \xi_m = 0,476$:

$$V_p = \pi \cdot \frac{10 \cdot d_g^3}{6} = 10^3 \cdot v_g$$

$$a = (1 - \xi_m) \cdot V_p / v_g = 524 \quad \text{soit} \quad a \approx 500$$

Dans la théorie de HOUGHTON, ces quantités V_p et a sont des valeurs minimales. En effet, l'auteur, en considérant $10 d_g$ au lieu de d_g ajuste à l'expérience la limite supérieure des courbes théoriques.

L'auteur est ainsi amené à proposer un modèle stochastique de diffusion "macroscopique", le terme macroscopique signifiant que l'élément qui diffuse est beaucoup plus grand que la particule.

Le concept de groupes de grains que nous avons été amenés à proposer pour interpréter les fluctuations de concentration rejoint par conséquent l'amélioration apportée par HOUGHTON à son modèle stochastique. Nous voyons, d'autre part, que le coefficient "a" calculé ci-dessus, est du même ordre de grandeur que celui donné au tableau T5 pour $d_g = 0,47$ mm et qui découle de nos expériences. Il en est de même du rapport D_p/d_g .

Ces dernières viennent donc appuyer la validité du mouvement chaotique du solide dans le lit fluidisé homogène.

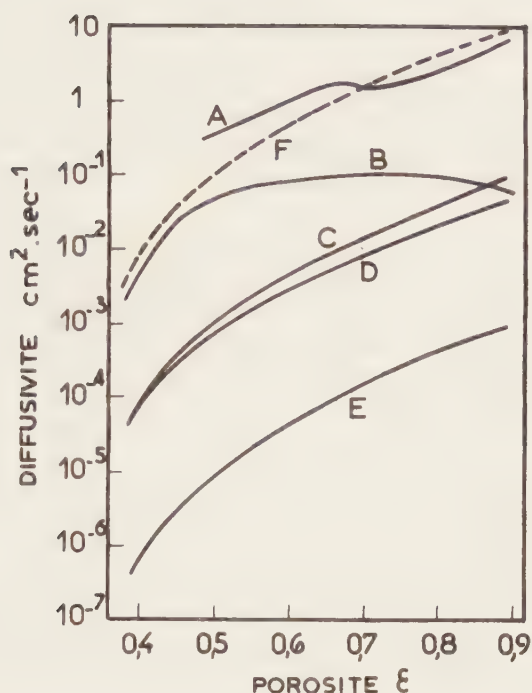


Figure 20
COMPARAISON de la
THEORIE de HOUGHTON
avec L'EXPERIENCE

(fluidisation de billes de verre de diamètre $d_g = 0,05$ cm
par l'eau à 20°C)

- courbe A : diffusivités longitudinales (résultats de KRAMERS et coll.)
- " B : diffusivités radiales (résultats de HANRATTY et coll.)
- " C : limite supérieure des diffusivités horizontales théoriques
- " D : " " " " verticales "
- " E : diffusivités horizontales théoriques
- " F : diffusivités théoriques d'agglomérats de diamètre $D_p = 10 \cdot d_g = 0,5$ cm , correspondant à la limite supérieure C.

3-2-5 - conclusion

L'élément unitaire du lit fluidisé semble donc ne pas être la particule individuelle, mais un ensemble de particules; le mouvement des solides dans le lit est représentable par l'image d'un "chaos" de telles unités. Ce mode de représentation permet d'expliquer les valeurs des coefficients de dispersion du fluide.

Cependant, nous ne pouvons pas développer plus amplement cette notion de groupe de grains. En effet, nos données expérimentales ne couvrent pas un domaine de variables suffisamment étendu - ce qui est inhérent au jumelage de l'étude des fluctuations avec celle du transfert de matière - et en particulier en ce qui concerne la masse spécifique du solide.

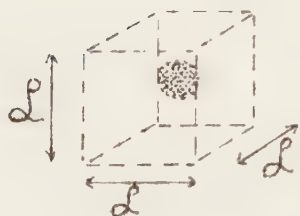
Il serait intéressant de pouvoir étudier ce problème sur des matériaux plus lourds pour arriver à une connaissance précise de l'élément unitaire du lit fluidisé. La dimension absolue des cellules devrait aussi être variée, mais ceci est plus difficile, car pour des conditions expérimentales fixées, il faut théoriquement quadrupler le volume pour réduire de moitié les fluctuations.

3-3 - Le modèle du mouvement oscillatoire

3-3-1 - principales hypothèses de RUCKENSTEIN

Proposant un modèle physique du lit fluidisé homogène afin de décrire certaines propriétés du lit et en particulier la dispersion axiale, RUCKENSTEIN (R14) fait les hypothèses simplificatrices suivantes :

hypothèse a : la particule oscille autour d'un noeud N d'un réseau spatial à maille cubique; elle ne migre pas. L'"atmosphère" fluide moyenne de chaque particule est caractérisée par la longueur L . (figure ci-contre).



$$L^3 (1-\varepsilon) = v_g$$

hypothèse b : le mouvement est unidirectionnel suivant la verticale, ce qui permet à l'auteur de ne considérer qu'une seule équation du mouvement. Il établit ainsi une relation entre la vitesse quadratique moyenne $(\overline{v^2})^{1/2}$ du grain et l'écart-type $\overline{U_\varepsilon}$ de la fluctuation de porosité

$$\frac{1}{v^2} = \Psi \cdot u \cdot \overline{v}_\xi$$

(10)

où u est la vitesse du fluide en fût vide, et Ψ une fonction de ξ dont l'expression est donnée plus loin (relation (21)).

hypothèse c : pour obtenir une expression de $\overline{v}_\xi$ à partir de (10), l'auteur fait l'hypothèse supplémentaire suivante quant à l'énergie cinétique moyenne de la particule :

$$\rho_s \cdot \overline{v^2} \div \rho_f (u^2 - u_m^2)$$

(11)

où u_m est la vitesse du fluide correspondant au minimum de fluidisation (Le signe $\div$ signifie proportionnel à).

Une expression de $\overline{v}_\xi$ est ainsi établie. L'auteur ne dit pas si elle a donné lieu à des vérifications expérimentales. Nous pouvons chercher à connaître quel accord existe entre cette théorie et nos données expérimentales. Nous savons, en effet, que la variation de $\frac{\Delta \phi}{\phi}$

avec ξ peut être représentée par une loi du type :

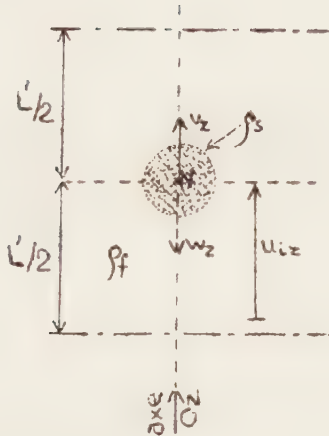
$\frac{\Delta \phi}{\phi} = K \cdot f(\phi)$ où K est une constante pour d_g donné.

3-3-2 - calculs à partir de l'équation du mouvement

Nous avons jugé bon de présenter ces calculs car, si la démonstration de RUCKENSTEIN a été conservée dans sa forme, il nous est apparu nécessaire d'y apporter une modification.

Dans le cas particulier où la vitesse relative $\vec{W}$ du solide par rapport au fluide est faible, on peut écrire l'équation du mouvement d'une particule sphérique de volume $v_g = \pi \cdot \frac{d_g^3}{6}$ dans un fluide (K1) :

$$\underbrace{\rho_s \cdot v_g \cdot \frac{d\vec{v}}{dt}}_{T_1} = \underbrace{v_g \cdot (\rho_s - \rho_f) \vec{g}}_{T_2} - \underbrace{C \cdot v_g \cdot \frac{3}{4} \frac{\rho_f}{d_g} |\vec{w}| \vec{w}}_{T_3} - \underbrace{v_g \cdot \text{grad } p}_{T_4} - \underbrace{\alpha \cdot v_g \cdot \rho_f \cdot \frac{d\vec{w}}{dt}}_{T_5}$$



$\vec{v}$ est la vitesse de la particule,
 $\vec{w}$ sa vitesse relative par rapport au fluide de vitesse $\vec{u}_i$

$$\vec{w} = \vec{v} - \vec{u}_i$$

(La figure ci-contre correspond au mouvement unidirectionnel)

C est le coefficient de frottement fluide-particule.

Le premier membre T_1 représente la force d'inertie de la particule. Le terme T_2 est la force de pesanteur, moins la poussée verticale, alors que T_3 désigne la force de résistance du fluide. L'avant-dernier terme T_4 est la force de pression (due à un gradient de pression à l'échelle de la particule). Quant au dernier facteur T_5 il représente la réaction de la masse $\alpha \cdot \rho_f \cdot v_g$ de fluide soumise à l'accélération $\frac{d\vec{w}}{dt}$. (en effet, pour

accélérer une particule, il est aussi nécessaire d'accélérer une partie du fluide environnant). Le coefficient α qui est un coefficient de masse virtuelle vaut $\frac{1}{2}$ pour un fluide visqueux si $\vec{w}$ est suffisamment faible.

Si on suppose le mouvement unidirectionnel suivant l'axe vertical Oz , la particule étant astreinte, comme le montre la figure précédente, à osciller autour du noeud N entre deux plans distants de L' , on a en négligeant T_4 :

(13)

$$\rho_s \cdot v_g \cdot \frac{d\vec{v}_z}{dt} = +v_g (\rho_s - \rho_f) \vec{g} - C \cdot v_g \cdot \frac{3}{4} \frac{\rho_f}{d_g} |w_z| \vec{w}_z - \alpha \cdot v_g \cdot \rho_f \frac{d\vec{w}_z}{dt}$$

soit soelairement :

$$(\rho_s + \alpha \rho_f) \cdot dv_z / dt = -(\rho_s - \rho_f)g + \frac{3\rho_f}{4 \cdot d_g} \cdot C(u_{iz} - v_z)^2 + \alpha \cdot \rho_f \cdot du_{iz} / dt \quad (14)$$

La vitesse interstitielle u_{iz} est liée à la vitesse u du fluide en fût vide par la relation :

$$u_{iz} = u \cdot \varphi(\xi) \quad \text{où} \quad \varphi(\xi) = \xi^{-1} \quad (15)$$

tandis que RUCKENSTEIN a confondu cette vitesse u_{iz} avec la vitesse limite u_L ($u_L = \text{constante}$) d'entraînement de la particule, liée à u comme l'a montré RASEEV (R1), par l'expression suivante, valable pour un modèle à empilement de cellules cubiques :

$$u_L = u \cdot \left[1 - \frac{\eta}{4} \cdot \left(\frac{6}{\eta} \right)^{2/3} (1 - \xi)^{2/3} \right]^{-1} = u \cdot \varphi'(\xi) \quad (16)$$

La suite du raisonnement est identique à celui de RUCKENSTEIN; seule, la fonction φ' est modifiée et remplacée par φ . On suppose que l'équation (14) pour la particule individuelle reste inchangée lorsque cette particule fait partie d'un ensemble de particules et on écrit par conséquent :

$$(\rho_s + \alpha \rho_f) \cdot dv_z / dt = -(\rho_s - \rho_f)g + \frac{3\rho_f}{4 \cdot d_g} \cdot C(u \cdot \varphi - v_z)^2 + \alpha \cdot \rho_f \cdot d(u/\xi) / dt \quad (17)$$

Cette expression conduit (voir Annexe G) à la relation suivante :

$$\boxed{\frac{dv_z}{dt} = A_1 \cdot u^2 \left[\frac{\partial(C \cdot \varphi^2)}{\partial \xi} \right]_{\xi=\bar{\xi}} (z - \bar{z}) - B_1 \cdot \frac{u}{\xi^2} \frac{d\xi}{dt}} \quad (18)$$

où A_1 et B_1 sont des constantes pour une particule donnée.

C'est la relation (18) que RUCKENSTEIN utilise pour obtenir la relation (10) entre $(\sqrt{v^2})^{1/2}$ et $\sqrt{\xi}$. On la retrouverait aisément en élevant (18) au carré et en faisant les hypothèses additionnelles suivantes :

$$\left[\frac{dv_z}{dt} \right]^2 \approx \left[\frac{\sqrt{v^2}}{\tau} \right]^2 ; \left[\frac{d\varepsilon}{dt} \right]^2 \approx \frac{\varepsilon'^2}{\tau^2} ; \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{d\varepsilon}{dt} \approx \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{\varepsilon'}{\tau} \quad (19)$$

[τ représente la durée d'une période d'oscillation de l'oscillateur considéré; ε désigne ici la porosité locale instantanée et $\bar{\varepsilon}$ la porosité locale moyenne, ε' la fluctuation de ε : $\varepsilon = \bar{\varepsilon} + \varepsilon'$]

et sachant que $\tau \div \frac{L'}{(\frac{v^2}{2})^{1/2}}$ et $L' \div \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\bar{\varepsilon}} \cdot \sqrt{\varepsilon}$

où L' désigne la fluctuation de $\mathcal{L}$. (atmosphère fluide).

On démontrerait ainsi que $(\frac{v^2}{2})^{1/2} = \Psi \cdot u \cdot \sqrt{\varepsilon}$ (20)

où $\Psi \div \left[\frac{\rho_f}{\rho_s + \alpha \cdot \rho_f} \right]^{1/2} \left[\left(\frac{\partial(c \cdot v^2)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\bar{\varepsilon}} \right]^{1/2} \left[\frac{2}{d_g} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\bar{\varepsilon}} \right]^{1/2}$ (21)

La relation (21) qui possède exactement la même forme que celle obtenue par RUCKENSTEIN doit ici être calculée en tenant compte de (15), c'est-à-dire avec $\varphi = \varepsilon^{-1}$ et non pas avec (16).

3-3-3 - expression déduite pour la fluctuation

De l'égalité (20), on peut déduire une expression liant $\frac{\Delta \varnothing}{\varnothing}$ aux variables du système, moyennant l'hypothèse suivante sur l'énergie cinétique :

$$\frac{v^2}{2} \div (u^j - u_m^j) \quad \text{où } j = 1 \text{ ou } 2 \quad (22)$$

On considère que u et ε sont liés par la fonction puissance de RICHARDSON-ZAKI :

$$u = u_L \cdot \varepsilon^r \quad (23)$$

Les relations (20), (21), (22) et (23) conduisent (voir Annexe G) à l'expression suivante :

$$\frac{\Delta \phi}{\phi} \div \left[1 - \left(\frac{\xi_m}{\xi} \right)^{r \cdot j} \right]^{1/2} \cdot \xi^{(j/2 - 1)r} \cdot (1 - \xi)^{-1} \cdot \Psi^{-1} \quad (24)$$

que l'on peut encore écrire

$$\frac{\Delta \phi}{\phi} = K_j \cdot f_j(\phi) \quad (25)$$

où K_j est une constante pour d_g et j donnés

$$\text{et} \quad f_j(\phi) = \left[1 - \left(\frac{\xi_m}{\xi} \right)^{r \cdot j} \right]^{1/2} \cdot \xi^{(j/2 - 1)r} \cdot (1 - \xi)^{-1} \cdot \Psi^{-1}$$

3-3-4 - confrontation avec les résultats

Cette comparaison a été faite sur la figure 21 où on a porté les points correspondant aux couples de valeurs $[f_j(\phi); f(\phi)]$ pour deux diamètres de billes de verre ($d_g = 1 \text{ mm}$ et $d_g = 0,5 \text{ mm}$) dont les caractéristiques sont données par KRAMERS (K3). Le coefficient de frottement C qui entre dans le calcul de Ψ a été pris comme étant celui qui correspond au régime d'Allen, soit $C = 18,5 \cdot (\text{Re}_g)^{-0,6}$ où Re_g est le nombre de Reynolds de la particule.

On voit que, pour les deux valeurs $j = 1$ et $j = 2$ choisies, il n'y a pas proportionnalité entre

$f_j(\phi)$ et $f(\phi)$ ce qui infirme la validité de l'expression (25) déduite du modèle.

3-3-5 - conclusion

L'interprétation des résultats expérimentaux n'est pas possible à partir du modèle de l'oscillateur unidirectionnel. Les hypothèses sont-elles réfutables ?

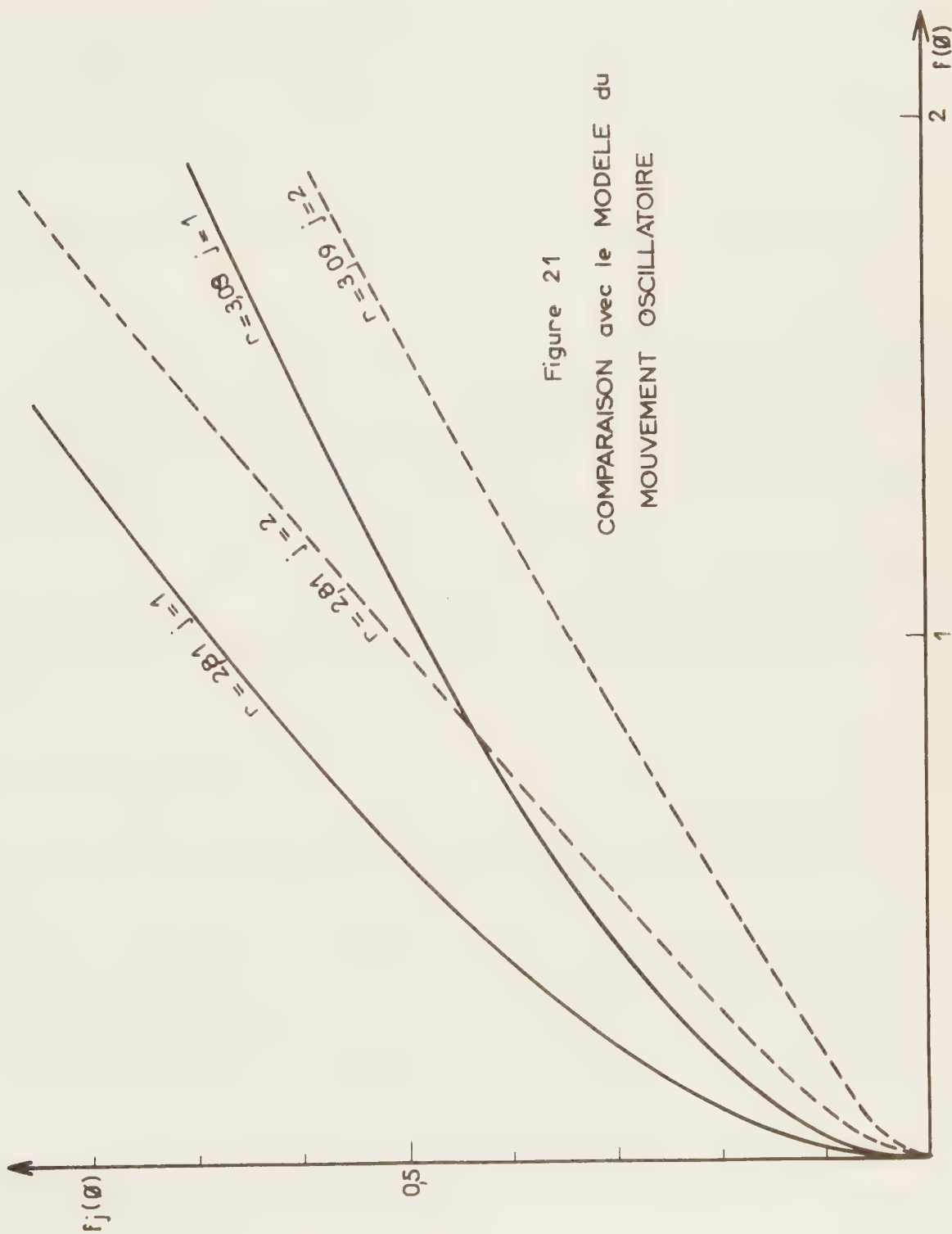


Figure 21
COMPARAISON avec le MODELE du
MOUVEMENT OSCILLATOIRE

Il est certain que la démonstration précédente n'est valable en toute rigueur que pour les fortes expansions (faible concentration en solide) puisqu'on suppose que le mouvement de la particule n'est pas perturbé par les autres grains. Il nous semble osé de vouloir l'appliquer à tout le domaine de porosité du lit fluidisé.

D'autre part, faire l'hypothèse du mouvement unidirectionnel revient à supposer une très grande anisotropie des fluctuations. Ceci est contraire à nos observations.

Quant à la relation donnant l'énergie cinétique de la particule, c'est avec $j = 1$ qu'elle posséderait la signification physique la plus plausible puisqu'elle indiquerait que cette énergie cinétique est proportionnelle à la perte d'énergie mécanique du fluide dans le lit. RUCKENSTEIN, au contraire, avec $j = 2$, la rattache à l'excédent de l'énergie cinétique du fluide sur la valeur correspondant au minimum de fluidisation.

Par conséquent, si le raisonnement développé dans ce paragraphe semble séduisant en permettant de relier la fluctuation de concentration à la vitesse quadratique moyenne par l'intermédiaire de l'équation du mouvement, on voit que les hypothèses sont discutables.

4 - CONCLUSIONS

Au Chapitre I, nous avons donné les deux modèles du mouvement du solide dans le lit homogène : mouvement chaotique, mouvement oscillatoire.

La méthode conductimétrique utilisée a apporté une confirmation de la nature chaotique de ce mouvement. Elle a permis de montrer que le lit fluidisé, mises à part les zones de discontinuité de la base et du sommet, se comporte comme un fluide (du type gaz de Van der Waals) dont l'unité serait un groupe de particules. La nature exacte de ce groupe n'a pu être précisée.

Ces résultats sont obtenus dans des conditions expérimentales identiques à ceux relatifs au transfert de matière. Ces derniers vont faire l'objet des Chapitres suivants.

TRANSFERT DE MATIERE EN FLUIDISATION

LIQUIDE

1 - EXPOSÉ DU PROBLÈME.

Le processus de transfert vers des surfaces d'échange est complexe; son mécanisme est encore mal connu. En ce qui concerne le transfert de chaleur en fluidisation gazeuse, les résultats varient du simple au décuple; en fluidisation liquide, bien que les travaux y soient moins nombreux, il existe encore des contradictions.

Pourtant, ce domaine de la fluidisation est caractérisé par des états hydrodynamiques parfaitement reproductibles et apparemment absents de phénomènes parasites comme des bulles lors de la fluidisation par un gaz. Tant que les phénomènes de transfert n'y seront pas parfaitement compris, il est peu probable que l'on arrive à une meilleure connaissance des processus de transfert en fluidisation gazeuse.

2 - BUT DE CETTE ETUDE.

Prenant pour base le travail de JOTTRAND et GRUNCHARD (J5), nous avons cherché à préciser le mécanisme de transfert de matière vers la surface d'une petite électrode immergée dans un lit fluidisé par un liquide.

Dans ce Chapitre, nous verrons l'influence sur le coefficient de transfert de matière d'un certain nombre de paramètres sauf la turbulence du lit fluidisé. L'influence de ce dernier facteur fera l'objet du Chapitre suivant.

3 - ETUDE EXPERIMENTALE.

3-1 - Les variables

Nous avons utilisé des lits fluidisés de billes de verre de différents diamètres et deux sondes. Les caractéristiques de ces lits et des cellules conductimétriques ont été données précédemment.

Les mesures du coefficient de transfert de matière ont eu lieu exclusivement dans l'axe du lit fluidisé. En déplaçant la sonde suivant cet axe, nous avons cherché la variation longitudinale du coefficient de transfert.

Au cours des divers essais, nous sommes toujours partis de lits expansés et nous avons réduit progressivement la vitesse de fluidisation jusqu'au lit fixe.

Nous avons préalablement déterminé la variation du coefficient de transfert en "fût vide", c'est-à-dire en l'absence de grains.

3-2 - Transfert de matière en fût vide entre l'électrode et le liquide seul

La sonde immergée dans l'axe du tube de fluidisation est placée juste en arrière de la grille de distribution. Cette position a été choisie parce que le régime d'écoulement du fluide y est turbulent; cette turbulence est assurée par la section de distribution, puis par la grille. Le profil des vitesses du fluide peut être considéré comme plat en arrière de cette grille.

Le coefficient de transfert de matière k_0 a été déterminé en fonction de la vitesse u du fluide basée sur le tube vide et en partant toujours des faibles vitesses. Les résultats obtenus avec la sonde verticale sont représentés figure 22.

Dans les paragraphes suivants, ces résultats seront représentés par une relation empirique.

3-3 - Transfert en lit fluidisé. Influence de la vitesse du fluide

Il est évident que la variation du coefficient de transfert k en lit fluidisé avec la vitesse du fluide doit être différente de celle qui existe pour le

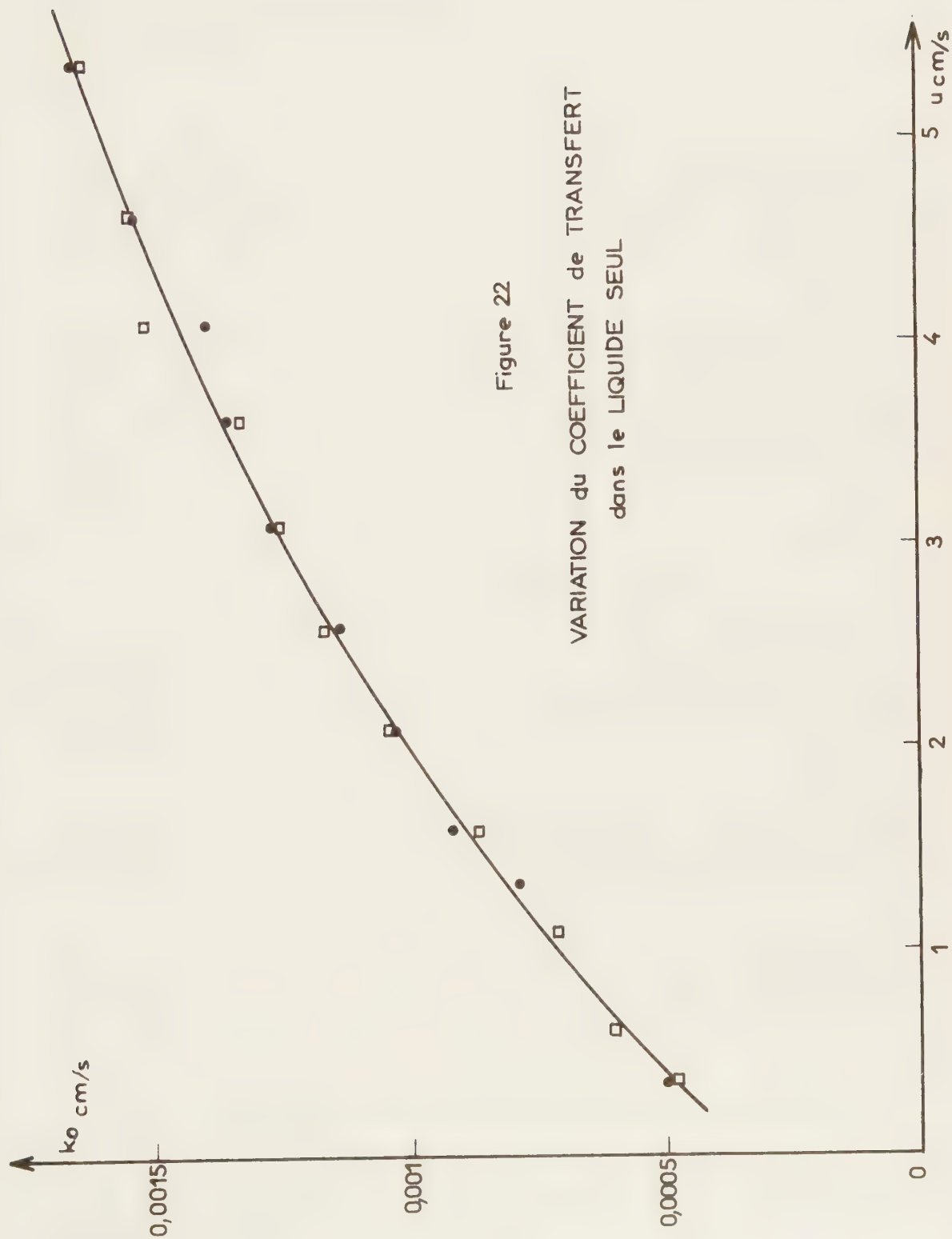


Figure 22
VARIATION du COEFFICIENT de TRANSFERT
dans le LIQUIDE SEUL

liquide seul. D'autre part, comme nous allons le voir, cette variation peut dépendre de la cote de la sonde au-dessus du support du lit et de la nature de cette sonde.

3-3-1 - avec la sonde horizontale

Si on fait abstraction des mesures faites au voisinage immédiat de la grille (courbes en pointillés), on constate sur les figures 23 et 24 que le coefficient de transfert augmente d'abord avec la vitesse du fluide, passe par un maximum, diminue mais semble présenter ensuite un minimum moins bien défini.

Sur ces figures, nous avons précisé la vitesse minimale de fluidisation de la couche en y indiquant les variations de la perte de charge totale subie par le fluide à la traversée du lit. On remarquera que le maximum de transfert de matière a lieu pour une vitesse supérieure à la vitesse minimale de fluidisation, mais que la vitesse correspondant au maximum varie d'un graphique à l'autre sur un matériau donné.

3-3-2 - avec la sonde verticale n°1

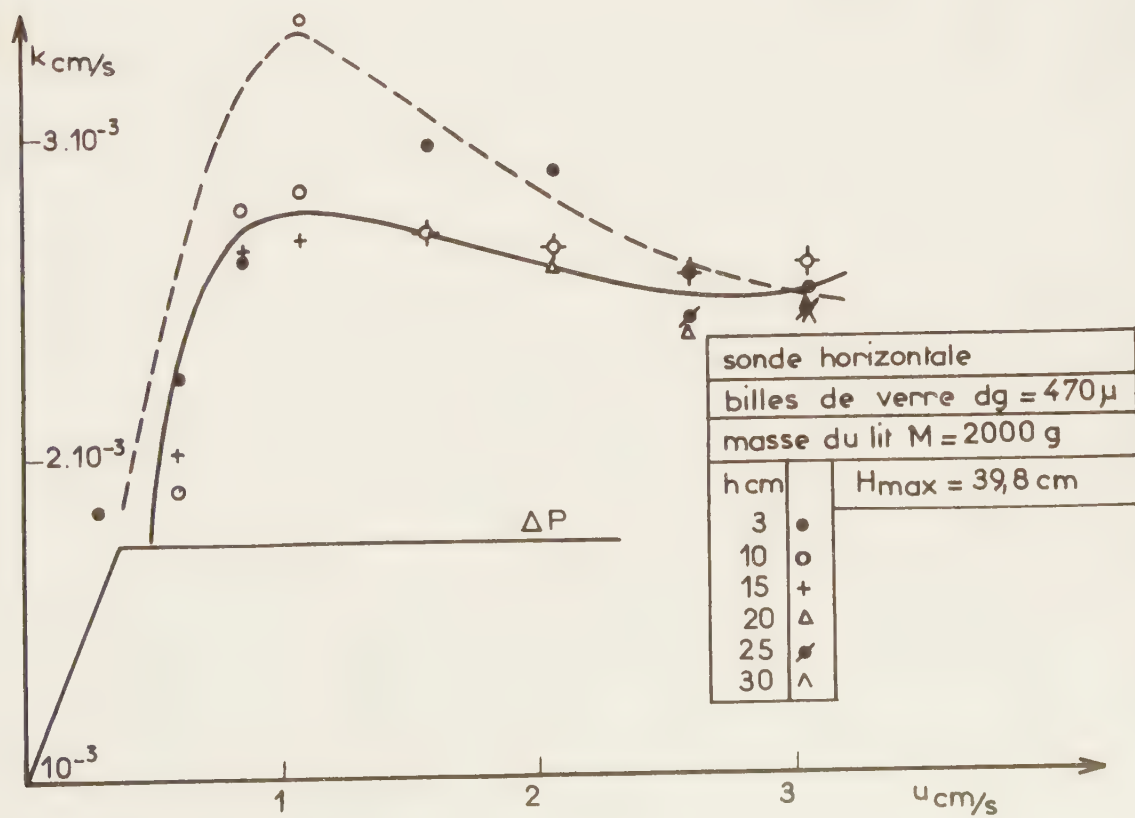
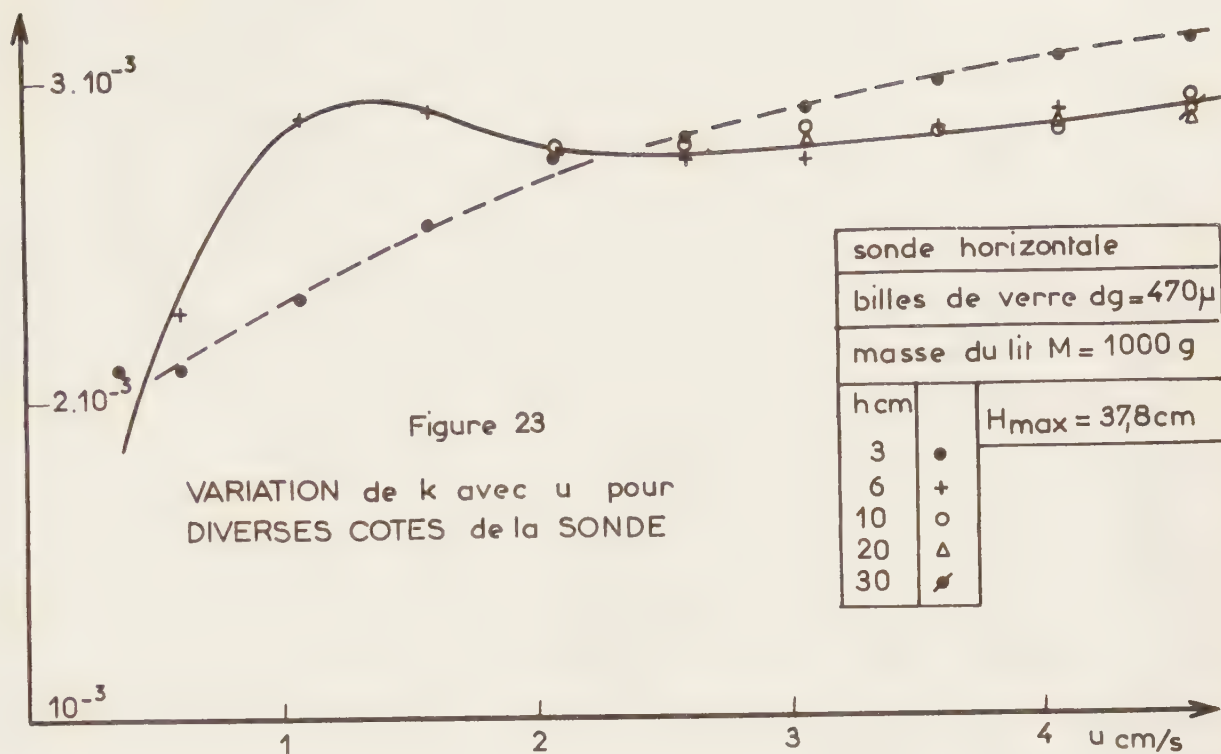
On observe également l'existence d'un maximum de transfert de matière (figure 25), mais au-delà de ce maximum le coefficient k diminue progressivement pour tendre, à la limite, vers la valeur qu'il aurait en l'absence de solide, c'est-à-dire pour la vitesse maximale de fluidisation.

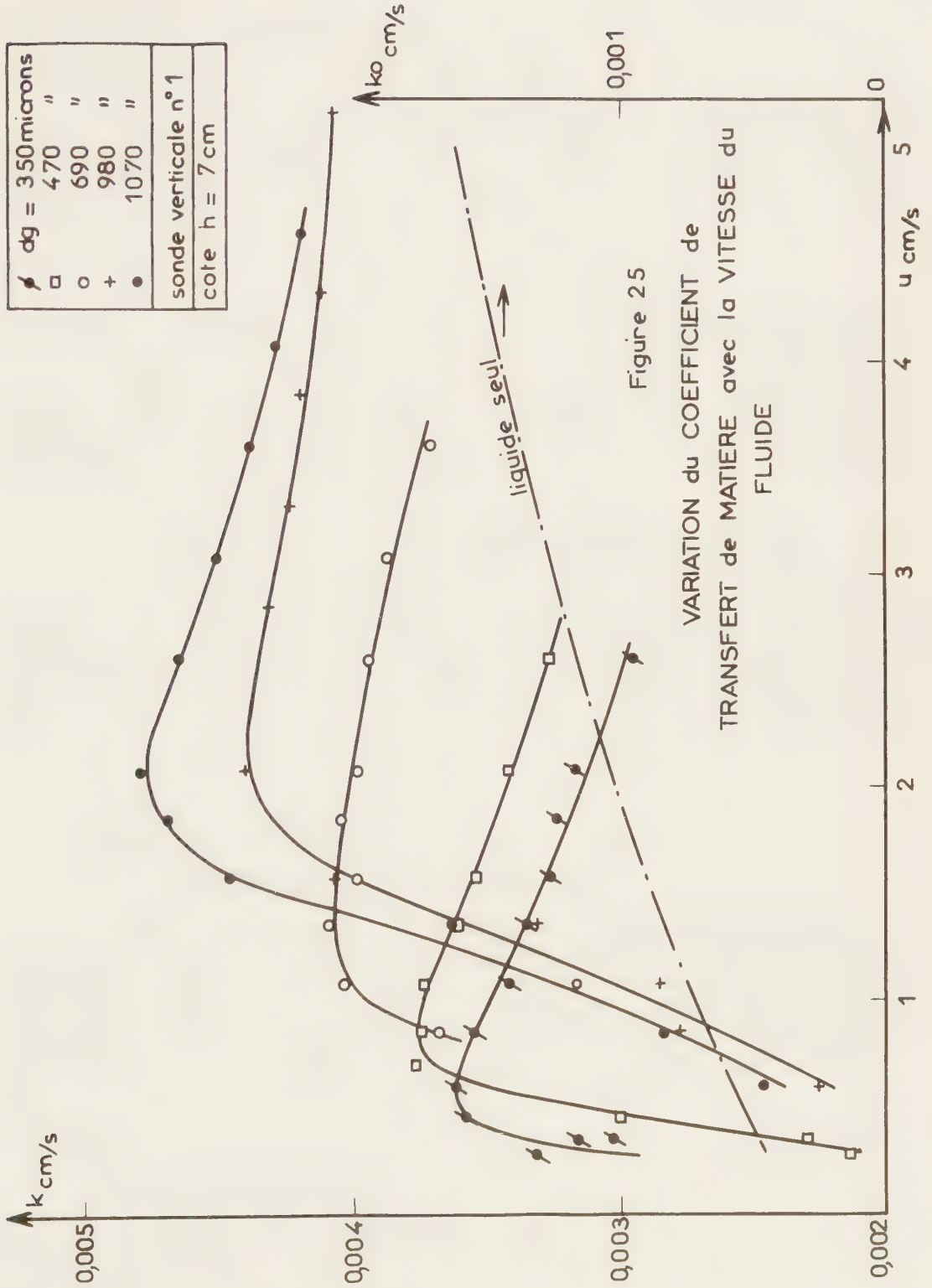
Ces courbes correspondant à des mesures à la même distance grille-sonde, sont semblables. Leur première partie croissante est difficile à obtenir avec précision, car les mesures y sont peu reproductibles.

Les variations du coefficient de transfert k_0 ont été reportées sur la figure 25 afin de faciliter la comparaison de k et de k_0 correspondant à la même vitesse u du fluide (les axes des ordonnées k et k_0 sont différents).

3-4 - Influence de la position de la sonde suivant l'axe

Sur les figures 23 et 24, nous avons porté, en fonction de la vitesse du fluide, les résultats des mesures faites à divers niveaux dans le lit fluidisé. Pour une





vitesse de fluide donnée, on a fait varier la cote h de la sonde au-dessus du support du lit. La cote minimale est de 3 cm et la cote maximale de 30 cm.

En pointillés, ont été tracées les courbes correspondant à des mesures près de la grille, soit le plus souvent à $h = 3$ cm, car l'évolution de k avec u diffère de celle que l'on peut observer aux cotes h supérieures.

3-5 - Influence de la dimension moyenne des grains

Sur la figure 25, nous avons indiqué les résultats obtenus avec des billes de verre dont le diamètre a été varié de 350 microns à 1070 microns. On observe que plus les grains sont gros, et plus le coefficient de transfert maximum est grand.

3-6 - Influence de la concentration en solide

On observe de nouveau cet effet du diamètre des grains sur la figure 26 où les variations de k ont été portées en fonction de la porosité locale. Les courbes représentées présentent toutes un maximum situé dans le domaine de porosité compris entre $\xi = 0,58$ et $\xi = 0,62$.

4 - DISCUSSION DES RESULTATS.

4-1 - observation importante

Nous voyons que la présence des grains solides fluidisés augmente la valeur du coefficient de transfert de matière par rapport au liquide seul, d'un facteur inférieur à 10. Cet ordre de grandeur est en accord avec celui obtenu en fluidisation liquide dans d'autres travaux (J2, J5, L4, R9), mais on est loin du facteur 100 de la fluidisation gazeuse.

4-2 - Le maximum de transfert

Comme la plupart des auteurs cités ci-dessus, on observe l'existence d'un maximum de transfert vers ξ voisin de 0,6. JOTTRAND avait situé ce maximum vers $\xi = 0,58$, alors que JAGANNADHA RAJU le place vers $\xi = 0,7$, ces porosités étant globales.

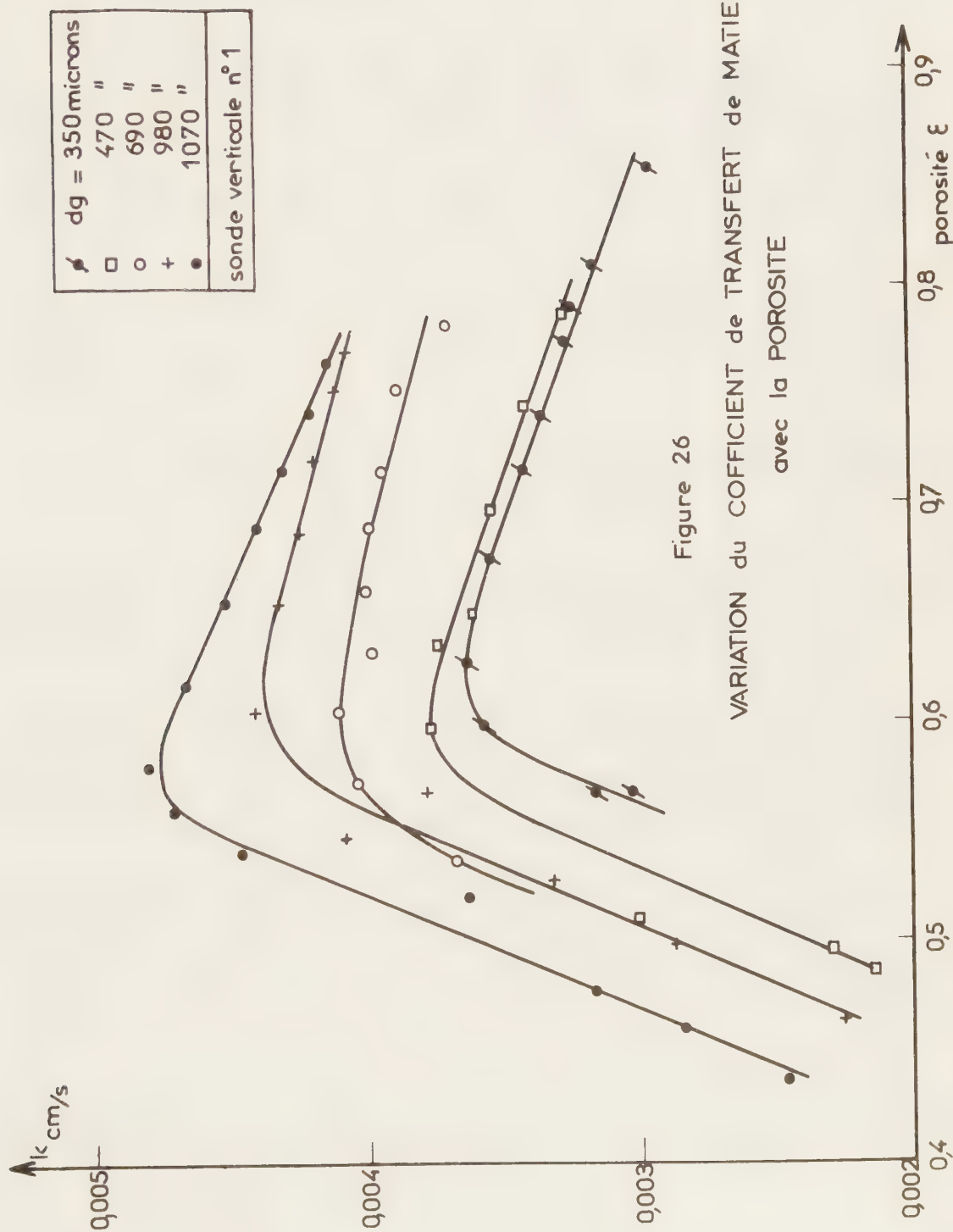


Figure 26

VARIATION du COEFFICIENT de TRANSFERT de MATIERE
avec la POROSITE

Quoiqu'il en soit, ce maximum existe, et les résultats obtenus le confirment.

La concentration "critique" correspondant à ce maximum, assure la transition entre deux domaines : le premier, celui du lit fluidisé "dense" (faibles vitesses), le second, celui du lit fluidisé "dilué" (grandes vitesses). Cette distinction a été faite pour la première fois par WEN et LEVA (W1) en fluidisation gazeuse où le phénomène se retrouve.

Il signifie qu'au moins deux facteurs entrent en compétition pour fixer la valeur du coefficient de transfert. L'existence de ce maximum sera discutée au Chapitre suivant.

4-3 - Discussion de l'influence des autres variables

4-3-1 - la position de la sonde

Pour les valeurs de h autres que celles qui correspondent aux courbes en pointillés des figures, on n'observe pas de variation notable du coefficient de transfert de matière suivant l'axe du lit fluidisé.

Ces remarques sont opposées aux conclusions de JOTTRAND qui signale l'existence d'une importante variation longitudinale dans le cas de lits fluidisés de sable; il explique cette décroissance par une diminution de la concentration en grains, ce qui est très probable en raison des fortes porosités moyennes atteintes.

Cependant, elles sont en parfait accord avec les conclusions auxquelles nous avons abouti au précédent Chapitre, et qui indiquaient l'absence de gradient de porosité, l'absence de gradient de l'amplitude des fluctuations, l'isotropie de la porosité et de ses fluctuations, excepté dans les parties basses du lit.

Par conséquent, dans les lits fluidisés considérés, à intervalle granulométrique serré, il n'y a pas de variation de k suivant la cote de la sonde dès que cette dernière devient supérieure à 8 cm environ.

4-3-2 - la nature de la sonde

Nous avons observé l'existence d'un minimum de transfert avec la sonde horizontale. Ce minimum a déjà été signalé par JOTTRAND comme résultant d'un phénomène parasite et complexe.

Les résultats obtenus avec les deux sondes montrent bien que ce minimum est imputable à la sonde horizontale employée. Pour expliquer l'existence de ce minimum, nous allons utiliser les conclusions des mesures de JOTTRAND et GRUNCHARD sur une électrode inclinée à 30° sur la verticale, et dont la face sensible est tantôt la face inférieure, tantôt la face supérieure.

Ces mesures avaient pour but de préciser l'effet de la vitesse du fluide et de la concentration en grains sur la variation de k . Nous les avons schématisées sur la figure 27, et nous avons donné l'allure des résultats obtenus par leurs auteurs.

Aux grandes vitesses de fluidisation, c'est sur la surface S que k est le plus élevé (effet de la concentration en grains), alors qu'aux vitesses inférieures c'est sur la face I que k est le plus grand (effet de la vitesse du fluide). Si les deux faces S et I étaient actives, les deux effets observés (figure 27) seraient compétitifs et conduiraient logiquement à l'existence d'un minimum de transfert.

Il est très probable que ce soit ce dernier phénomène qui se produise avec la sonde "horizontale" dont les électrodes sont normales à la direction générale de l'écoulement.

A l'appui de cette remarque, il y a le fait que la sonde "verticale" conduit à des courbes décroissantes; elle se comporterait donc comme la face I de l'électrode inclinée.

C'est pourquoi nous attacherons exclusivement une valeur quantitative aux résultats obtenus avec cette dernière sonde.

4-3-3 - la dimension des grains

Pour une porosité donnée, une augmentation du diamètre des grains entraîne une augmentation de k . Or, ces grains fluidisés ne participent pas eux-mêmes à la réaction électrochimique à l'électrode. Cet effet de d_g peut s'expliquer par le fait qu'une porosité ϵ est obtenue pour une vitesse du fluide plus importante dans le cas de gros grains que dans le cas de petits.

Cette observation est en opposition avec les résultats de LEMLICH et CALDAS (L4), mais elle est en accord avec les autres travaux à notre connaissance.

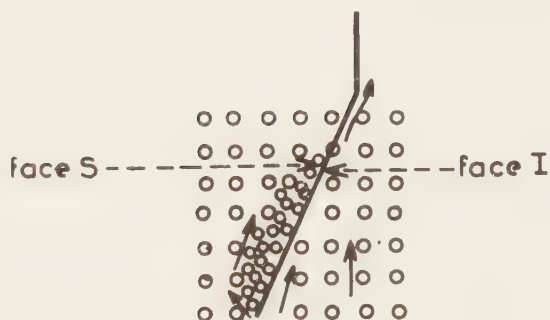
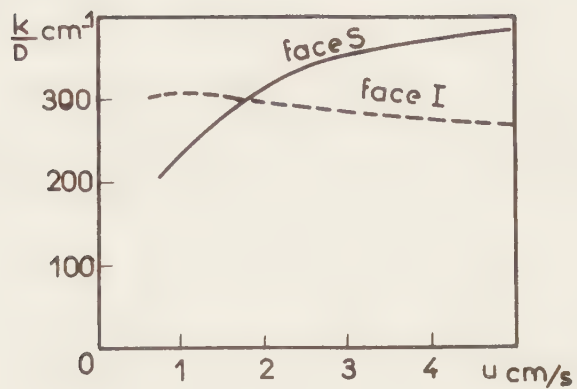


Figure 27

MESURES de k sur une ELECTRODE INCLINEE
(JOTTRAND et GRUNCHARD)

5 - RELATIONS EMPIRIQUES DU TRANSFERT DE MATIERE.

Les résultats des mesures de transfert de matière ont été représentés par des relations empiriques du type CHILTON - COLBURN.

5-1 - transfert dans le fluide seul

Dans ce cas, les résultats de la figure 22 se trouvent représentés par la relation suivante :

$$k_o = 0,69 \cdot 10^{-3} \cdot u^{0,53}$$

En introduisant le diamètre de l'électrode, soit $d_e = 0,5$ cm comme dimension caractéristique, l'équation précédente peut encore s'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{k_o \cdot d_e}{D_L} &= 4,83 \left[\frac{u \cdot d_e \cdot \rho_f}{\mu} \right]^{0,53} \\ &= 4,2 \cdot 10^{-2} \cdot \left[\frac{u \cdot d_e \cdot \rho_f}{\mu} \right]^{0,53} \left[\frac{\mu}{\rho_f \cdot D_L} \right]^{2/3} \end{aligned}$$

où D_L est le coefficient de diffusion des ions ferri-cyanure

ρ_f et μ sont respectivement la masse spécifique et la viscosité dynamique du fluide.

On a fait apparaître les nombres sans dimension :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Sh} = \frac{k_o \cdot d_e}{D_L} & \text{nombre de Sherwood} \\ \text{Re} = \frac{u \cdot d_e \cdot \rho_f}{\mu} & \text{" de Reynolds de l'électrode} \\ \text{Sc} = \frac{\mu}{\rho_f \cdot D_L} & \text{" de Schmidt (Sc = 1235)} \end{array} \right.$$

Ces relations s'écrivent donc :

$$(26) \quad \begin{array}{l} \text{Sh} = 4,83 \cdot \text{Re}^{0,53} \\ \text{Sh} = 4,2 \cdot 10^{-2} \cdot \text{Re}^{0,53} \cdot \text{Sc}^{2/3} \end{array}$$

Elles correspondent à $\text{Re} < 300$ et elles sont en accord avec d'autres relations déjà établies pour le transfert de matière vers des cylindres (G7).

Il ne faut pas manquer de remarquer que, bien que le nombre de Reynolds de l'électrode soit inférieur à 300, l'écoulement du fluide à l'endroit de la mesure est turbulent.

5-2 - transfert dans le lit fluidisé

Dans une étude semblable à la nôtre, et dont les résultats ont été portés à notre connaissance à la fin de ce travail, JAGANNADHA RAJU et VENKATA RAO (J2), utilisant des billes de verre et des grains de sable, ont représenté leurs résultats de transfert de matière par la relation empirique suivante :

$$j_M \cdot \xi \equiv \frac{k \cdot \xi}{u} \cdot (\text{Sc})^{2/3} = 0,43 \cdot (\text{Re}')^{-0,38} \quad (27)$$

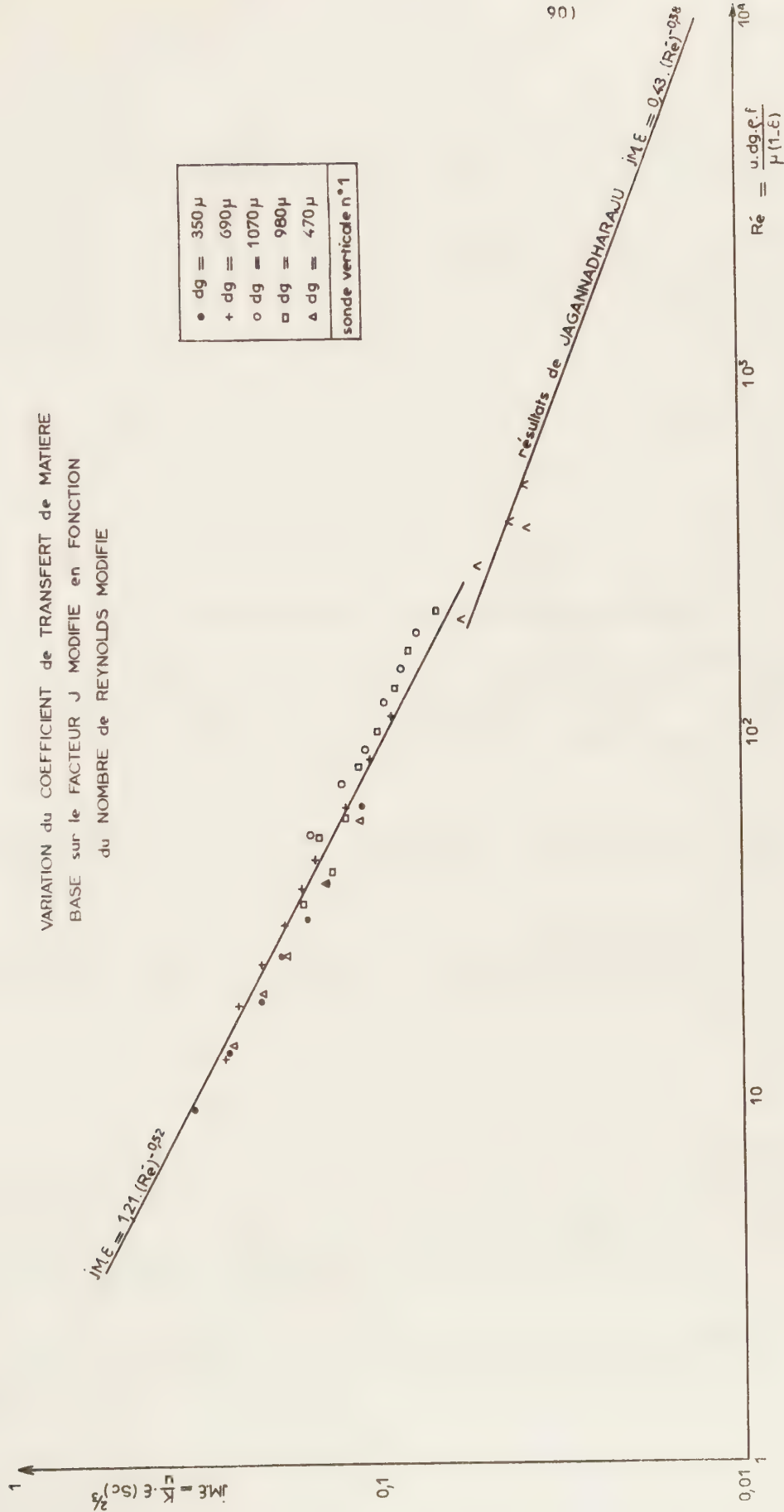
pour $200 < \text{Re}' < 23800$

où j_M est le critère de CHILTON - COLBURN pour le transfert de matière.

$$\text{Re}' = \frac{u \cdot d_g \cdot \rho_f}{\mu(1-\xi)} \quad \text{est le nombre de Reynolds modifié.}$$

$j_M \cdot \xi$ représente un critère "modifié", basé sur la vitesse interstitielle u/ξ du fluide dans le lit.

Nous avons utilisé le même type de représentation des données expérimentales correspondant à la partie décroissante des courbes $k = f(\xi)$. Les variations du facteur modifié $j_M \cdot \xi$ où ξ désigne ici la porosité locale du lit, ont été portées en fonction de Re' sur la figure 28.



La droite représentant la relation précédente a également été tracée. Cinq points expérimentaux de ces auteurs y ont été précisés.

Nos mesures couvrent le domaine $6 \leq Re' \leq 200$, c'est-à-dire que nous avons opéré en régime intermédiaire. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de JAGANNADHA et couvrent un domaine de Reynolds complémentaire au leur.

Ils sont représentés à $\pm 10\%$ par l'équation empirique suivante :

$$j_M \cdot \xi = 1,21 \cdot (Re')^{-0,52} \quad (28)$$

5-3 - comparaison avec d'autres données

En fluidisation liquide-solide, JAGANNADHA et ses coll. (J3) ont mesuré les coefficients de transfert de chaleur vers la paroi externe du lit. Leurs résultats sont décrits par la relation empirique :

$$j_\theta \cdot \xi = 0,53 \cdot (Re')^{-0,38}$$

c'est-à-dire une relation semblable à celle qu'ils ont obtenue pour le transfert de matière, excepté la valeur de la constante.

Ils indiquent que dans ces expériences, le nombre de Prandtl a été varié dans un large domaine, mais des données plus précises sur ce travail n'ont pu être obtenues.

5-4 - conclusions

La relation empirique obtenue à partir de nos résultats expérimentaux pour le transfert de matière dans le lit fluidisé homogène, si elle est en accord avec des données analogues dans un domaine complémentaire, elle n'apporte aucune connaissance nouvelle quant au mécanisme de transfert.

Cette dernière remarque est d'ailleurs générale, et concerne en particulier l'analogie de CHILTON - COLBURN.

Cependant, cette relation empirique peut être utile pour prévoir des coefficients de transfert de matière ou de chaleur dans les lits fluidisés homogènes. Ainsi, suivant la valeur du nombre de Reynolds modifié, on peut utiliser l'une ou l'autre des relations suivantes :

(29)

$$\text{pour } Re' < 200 \quad j_L \cdot \xi = 1,21 \cdot (Re')^{-0,52}$$

$$200 < Re' < 23000 \quad j_L \cdot \xi = 0,43 \cdot (Re')^{-0,38}$$

Mais il ne faut pas oublier que ces relations ne sont pas valables dans tout le domaine de porosité du lit fluidisé, mais seulement pour les valeurs supérieures à $\xi = 0,6$.

6 - CONCLUSION.

Nous avons utilisé une méthode électrochimique de mesure des coefficients locaux de transfert de matière. Elle a permis de confirmer l'influence de certaines variables sur la valeur du coefficient de transfert.

Les résultats obtenus sont en accord avec une relation empirique de la littérature dans un domaine de variation contigu.

Dans le Chapitre suivant, nous cherchons à faire apparaître l'effet du mouvement des grains sur le transfert de matière.

TRANSFERT DE MATIERE ET TURBULENCE DU LIT

1 - INTRODUCTION.

Le mode de représentation adimensionnelle des résultats expérimentaux employé au Chapitre précédent est insuffisant pour préciser la nature des facteurs qui régissent le transfert de matière vers une paroi. La relation obtenue qui se rapporte au domaine des porosités supérieures à 0,6 indique seulement que le coefficient de transfert peut être considéré comme celui d'un tube vide modifié par la présence des particules.

Mais cette modification est à déterminer. Dans ce Chapitre, nous montrerons l'influence des particules sur le transfert. Nous chercherons ensuite à interpréter l'effet du mouvement de ces grains et, en particulier, l'existence du maximum de transfert.

2 - INFLUENCE DES PARTICULES SUR LE TRANSFERT.

2-1 - remarque préliminaire

L'allure générale de la courbe de transfert $k = f(u)$ suggère qu'au moins deux influences opposées semblent jouer :

a- l'augmentation de vitesse des particules le long de la surface dont la conséquence directe est d'augmenter le transfert.

b- l'augmentation de l'état de dilution de la couche fluidisée qui entraînerait une diminution du transfert.

Cependant, il y a au moins une fraction de l'augmentation du flux de matière vers l'électrode qui est due à l'écoulement du fluide dans le lit et qui est liée à la vitesse interstitielle de ce fluide.

2-2 - la vitesse du fluide et du solide dans le lit homogène

2-2-1 - la vitesse du fluide

Soit u_{iz} la vitesse interstitielle instantanée du fluide dans le lit fluidisé; comme dans les traitements statistiques de la turbulence, cette vitesse est la somme d'une composante moyenne dans le temps $\bar{u}_{iz}$ et d'une composante fluctuante u'_{iz} d'amplitude beaucoup plus petite :

$$u_{iz} = \bar{u}_{iz} + u'_{iz} \quad \text{où} \quad \bar{u}_{iz} = \bar{u}/\varepsilon$$

Cette vitesse moyenne est dirigée suivant la verticale du tube de fluidisation. L'hypothèse d'une fluidisation homogène entraîne les simplifications suivantes :

$$|u'_{iz}| < |\bar{u}_{iz}| ; \quad |\bar{u}_{iz}| > 0 \quad ; \quad d\bar{u}_{iz}/dt = 0$$

2-2-2 - la vitesse du solide

Désignons par $\vec{v}$ le vecteur vitesse de chaque particule fluidisée :

$$\vec{v} = \vec{e}_x.v_x + \vec{e}_y.v_y + \vec{e}_z.v_z$$

où les indices x, y, z , désignent des axes trirectangulaires, dont $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ sont les vecteurs unitaires ($\vec{e}_z$ est porté par l'axe du tube de fluidisation et dirigé de bas en haut),

v_x, v_y et v_z sont les projections de $\vec{v}$ sur ces axes.

L'hypothèse de la fluidisation homogène correspond ici à l'inégalité :

$|v_z| \ll |\bar{u}_{iz}|$ c'est-à-dire que la composante verticale du vecteur vitesse d'une particule est négligeable devant la vitesse interstitielle du fluide. Cette remarque

est en accord avec l'observation visuelle du lit.

A cette inégalité s'ajoute la relation $\bar{v}_z = 0$.

2-3 - Hypothèse de l'additivité des flux de matière

Pour connaître l'effet des particules, il faut comparer k à la valeur k_0 qu'aurait ce coefficient dans le liquide seul, mais il est nécessaire que la comparaison soit faite à des vitesses moyennes de liquide identiques.

Soit φ le flux de matière vers l'électrode dans le lit fluidisé. On peut décomposer ce flux de la manière suivante :

$$\varphi = (\varphi)_i + \varphi_g \quad (30)$$

où $(\varphi)_i$ est le flux de transport qui existerait s'il n'y avait pas de turbulence dans le lit. C'est par conséquent celui qui résulterait de l'écoulement du liquide seul à une vitesse moyenne égale à la vitesse interstitielle $\bar{u}_{iz}$ dans le lit. L'indice i précise que c'est bien une vitesse interstitielle qui est prise en considération.

φ_g est le flux de transport par turbulence du lit fluidisé. Il dépend du mouvement des particules à l'intérieur du lit.

2-4 - détermination du flux de matière dû à la turbulence

Le flux de transport dû aux grains s'obtient à partir de la relation : $\varphi - (\varphi)_i = \varphi_g$

Nous avons effectué ce calcul sur le coefficient de transfert de matière k , c'est-à-dire que nous avons déterminé k_g tel que : $k_g = k - (k_0)_i$

Chaque valeur de $(k_0)_i$ est obtenue par interpolation de la courbe de transfert $k_0 = f(\bar{u})$ pour la vitesse interstitielle $\bar{u}_{iz} = \frac{\bar{u}}{\xi}$. (ξ et $\bar{u}$ désignent

respectivement la porosité locale du lit et la vitesse d'approche $\bar{u}$ du fluide, correspondant aux conditions expérimentales de la mesure de k).

Cette intrapolation suppose que le régime de l'écoulement du fluide est le même dans les deux cas. On peut considérer que cette dernière condition se trouve satisfaite : en effet, nous avons dit préalablement que les coefficients k_0 avaient été déterminés au voisinage de la grille support du lit, et par conséquent dans une zone de turbulence établie (bien que la vitesse du fluide soit telle que le nombre de Reynolds calculé sur le diamètre du tube ait des valeurs correspondant au régime laminaire).

On considère donc que le coefficient de transfert k est la somme de deux contributions :

- l'une $(k_0)_i$ due à l'écoulement moyen (turbulent) du fluide à la vitesse moyenne interstitielle,
- l'autre k_g due à l'agitation des particules solides.

2-5 - résultats

Le coefficient de transfert de matière $k_g = k - (k_0)_i$ a été porté (figure 29) en fonction du taux de porosité locale pour les différents diamètres de grains envisagés.

Il passe par une valeur maximale vers $\mathcal{E} = 0,6$ et tend vers zéro lorsque $\mathcal{E}$ tend vers un. L'extrapolation de ces résultats indique que $k_g = 0$ pour $\mathcal{E} = 1$ ce qui constitue une justification à posteriori de l'intrapolation de la valeur de $(k_0)_i$.

A porosité donnée, il n'y a pas de variation sensible avec le diamètre des grains.

La valeur de k_g correspondant au lit fixe est différente de zéro : cet écart s'explique par le fait que k est calculé sur la surface totale de l'électrode, alors qu'en lit fixe une fraction seulement de cette surface sert au transfert. La valeur de $(k_0)_i$ concerne, elle aussi, la surface totale.

Un mode d'exploitation semblable des résultats a été développé par RICHARDSON et SMITH (R9) pour le transfert de chaleur avec la paroi d'un lit fluidisé liquide-



solide. Ils observent également un maximum d'amélioration due aux grains, mais contrairement à notre conclusion, à concentration donnée, l'amélioration est plus importante avec les gros diamètres de grains.

2-6 - conclusion

La partie du flux de matière ionique vers l'électrode qui est imputable au mouvement des particules passe par un maximum pour une porosité voisine de 0,6. Cette concentration ne semble pas varier avec la dimension des grains employés. Cette dernière semble ne pas être prépondérante dans l'effet d'agitation.

3 - AGITATION DES GRAINS ET TRANSFERT DE MATIERE.

3-1 - Les fluctuations de la concentration en grains

3-1-1 - rappel des principaux résultats

Nous avons vu que l'intensité relative des fluctuations, que nous avons choisie comme critère de turbulence du lit, augmente avec l'expansion de ce lit. Les résultats obtenus nous ont conduit à considérer le lit fluidisé homogène comme un gaz de paquets de grains.

3-1-2 - les modes de prévision des transferts turbulents

Comme l'a présenté RUCKENSTEIN dans une publication récente (R15), ces moyens sont au nombre de deux :

a- le premier découle des équations de transport turbulent (analogie de Reynolds).

b- le second, basé sur une certaine représentation physique du processus turbulent a été proposé par DANCKWERTS (D1) sous la forme d'un modèle de renouvellement.

Une synthèse de ces deux points de vue a été faite par RUCKENSTEIN et a conduit à une équation de transfert qui contient des informations sur l'influence des paramètres hydrodynamiques. C'est ce modèle de renouvellement par les "paquets" de particules qui a été appliqué en fluidisation gazeuse par MICKLEY et FAIRBANKS (M5).

Le modèle de renouvellement est lié à la connaissance de la fréquence de renouvellement des éléments fluides au voisinage de la surface de transfert.

3-1-3 - insuffisance de notre critère de turbulence

Comme nous l'avons dit, la fréquence des fluctuations n'a pas pu être mesurée. Le seul critère de turbulence dont nous disposons, soit $\Delta\phi/\phi$ est un critère statique.

Il pourrait cependant être considéré comme suffisant dans la mesure où il n'existe pas de fréquence dominante des fluctuations. L'existence de cette fréquence ne peut être établie que par le spectre de fréquence des fluctuations.

Il est indépendant de la vitesse des particules, alors qu'il est évident que le transfert de matière dû à l'agitation des grains dépend de cette grandeur.

3-2 - Interprétation de l'effet du mouvement des particules

3-2-1 - Rapprochement formel du transfert avec l'énergie cinétique d'agitation

Au paragraphe 2-1 précédent, nous avons fait remarquer que le mouvement des particules et l'effet de dilution semblaient entrer en compétition.

Au cours de la fluidisation, le nombre de grains par unité de volume diminue, mais la vitesse de chaque grain augmente. Ainsi, l'énergie cinétique d'agitation des grains par unité de volume, (ou la "pression" cinétique) est :

$$\Pi_{\text{cin}} = \frac{n}{V} \cdot w_{\text{cin}}$$

où $\frac{n}{V}$ est le nombre de grains par unité de volume et

w_{cin} l'énergie cinétique d'un grain - Cette grandeur doit passer par un maximum; elle s'annule au lit fixe et pour $n = 0$ (fût vide).

Ce maximum d'énergie a déjà été signalé par TODES et BONDAREVA (T4) qui ont mesuré l'énergie de pulsation d'une sphère fixée à l'extrémité d'un ressort

et immergée dans un lit fluidisé gazeux.

Le maximum de pression cinétique des grains du lit homogène a aussi été mis théoriquement en évidence dans une analogie de ce lit avec un "gaz de grains" du type Van der Waals. Ces questions ont été traitées en collaboration étroite avec Mr VILLERMAUX.

Intuitivement, on conçoit qu'un certain rapprochement est à faire entre les variations de $\mathcal{P}_{cin}$ et le transfert de matière par turbulence du lit.

3-2-2 - La vitesse d'agitation des particules fluidisées

Dans notre analyse bibliographique, nous avons montré comment, en l'absence de données expérimentales sur les vitesses moyennes des particules, des expressions empiriques avaient été proposées pour l'énergie cinétique des particules du lit fluidisé homogène.

Il semble raisonnable d'admettre que l'énergie cinétique d'agitation $m.v^2/2$ d'un grain de masse m est proportionnelle à la puissance un de la vitesse du fluide :

$$(31) \quad \boxed{m.v^2/2 = A_2.(u - u_m)} \quad \text{où } A_2 \text{ est une constante.}$$

et où u_m est la vitesse du fluide correspondant au minimum de fluidisation. et $\sqrt{v^2}$ la vitesse quadratique moyenne du grain.

En effet, la puissance mécanique ΔE perdue par le fluide à la traversée du lit est : $\Delta E = \Omega .u. \Delta P$ (Ω est la section du tube et ΔP la chute de pression subie par le fluide) et une fraction de cette énergie mécanique sert à entretenir l'agitation des grains.

Cette relation est semblable à l'expression théorique établie par FURUKAWA et OHMAE (F3).

La vitesse u_m caractérise l'absence d'énergie cinétique des grains.

3-2-3 - Considérations dimensionnelles

Nous connaissons " k_g ", c'est-à-dire le coefficient de transfert de matière vers l'électrode que l'on mesurerait si les grains étaient en mouvement dans un fluide immobile. Cette image est celle d'une suspension brownienne de billes de verre.

Toute la résistance au transfert de matière ionique se trouve localisée dans la couche de diffusion électrochimique. L'épaisseur de celle-ci est réduite par le mouvement des particules, et c'est donc leur vitesse qui déterminera la résistance au transfert.

On peut par conséquent écrire :

$$k_g = \frac{D_L}{\delta_g} = \beta \cdot D_L \frac{\rho \cdot \bar{v}}{\mu} \quad (32)$$

qui exprime que δ_g varie en raison inverse de la turbulence du milieu caractérisée par le rapport $\rho \cdot \bar{v} / \mu$

où { μ est la viscosité dynamique du film donc du fluide
 $\bar{v}$ la vitesse quadratique moyenne des particules
 ρ la masse spécifique apparente du lit fluidisé.
 $\rho = (1 - \epsilon) (\rho_s - \rho_f)$

D_L est le coefficient de diffusion des ions et β une constante.

On peut encore écrire :

$$\frac{k_g \cdot d_g}{D_L} = \beta \frac{\rho \cdot \bar{v} \cdot d_g}{\mu} \quad (33)$$

On voit apparaître le nombre de SHERWOOD $Sh_g = \frac{k_g \cdot d_g}{D_L}$

(d_g , dimension caractéristique, a évidemment été confondue avec le diamètre du grain) et, dans le second membre une quantité analogue à un nombre de NUSSELT visqueux.

3-2-4 - essai de vérification

Nous avons $q_s = \rho \cdot \bar{v}$

avec $\rho = (1-\xi)(\rho_s - \rho_f)$

et $\bar{v}$ tel que $m \cdot \bar{v}^2 / 2 = A(u - u_m)$

On peut donc écrire :

$$\bar{v} = (2 \cdot A / m)^{1/2} \cdot (u - u_m)^{1/2} = (2 \cdot A \cdot u_m / m)^{1/2} \cdot (u / u_m - 1)^{1/2}$$

soit, en introduisant la loi en puissance $u / u_m = (\xi / \xi_m)^r$

$$\bar{v} = \left[\frac{2 \cdot A \cdot u_m}{m} \right]^{1/2} \left[\left(\frac{\xi}{\xi_m} \right)^r - 1 \right]^{1/2}$$

et nous pouvons par conséquent écrire que :

$$\begin{aligned} q_s &= B_2 \cdot z(\xi) \\ \text{avec } B_2 &= (2A \cdot u_m / m)^{1/2} \cdot (\rho_s - \rho_f) \\ \text{et } z(\xi) &= (1 - \xi) \left[\left(\frac{\xi}{\xi_m} \right)^r - 1 \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (34)$$

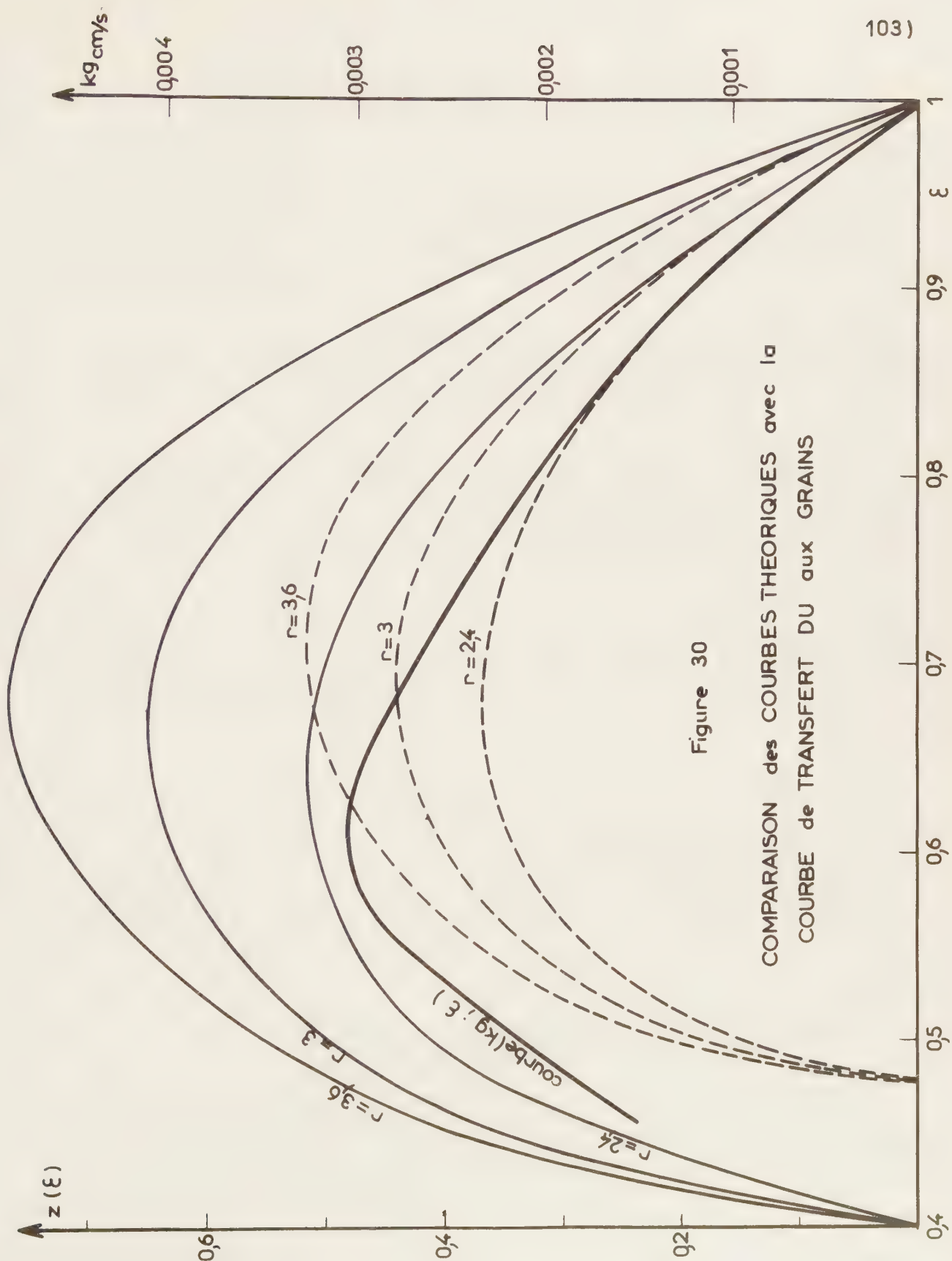
r variant de 2,4 (régime de Newton) à 3,6 (régime de Stokes)

B_2 est une constante pour un grain donné.

Les variations de $z(\xi)$ ont été tracées sur la figure 30 pour 3 valeurs de r et deux valeurs de ξ_m ($\xi_m = 0,4$ et $\xi_m = 0,476$). La courbe k_g versus ξ y a été rapportée.

Il n'y a pas coïncidence de cette dernière avec les courbes théoriques. Le maximum de k_g observé a lieu pour une porosité inférieure aux porosités des autres maxima.





3-2-5 - discussion

Ne connaissant pas les composantes v_x, v_y, v_z , de la vitesse du grain, on a considéré la vitesse quadratique moyenne $\bar{v}$. Par conséquent, nous avons supposé que le transfert dû aux grains était indépendant de l'orientation de la surface. Ceci suppose l'isotropie des vitesses des particules et une équipartition de l'énergie cinétique.

La non-coïncidence avec les résultats théoriques (figure 30) signifie que ces hypothèses ne sont pas valables : aux faibles porosités, la vitesse des grains croît plus vite que ne l'indique la théorie.

Cet écart peut s'expliquer par l'existence d'une anisotropie des vitesses des particules. Nous avons vu au Chapitre 3 qu'un certain degré d'anisotropie des fluctuations existait aux faibles vitesses de fluidisation ($\mathcal{E} < 0,65$ environ) révélant ainsi qu'en moyenne $v_z > v_x$.

Ce serait donc la composante longitudinale v_z qui déterminerait la résistance au transfert; la réduction de l'épaisseur de la couche de diffusion serait due principalement au mouvement vertical des particules le long de la paroi.

3-2-6 - remarque

La démonstration faite dans les paragraphes précédents (3-2-3 et 3-2-4) revient à considérer que la fraction φ_g du flux de matière est proportionnelle à $\rho \cdot \bar{v}$ c'est-à-dire à un terme qui représente le flux convectif des grains.

3-3 - Extension possible à l'interprétation d'autres phénomènes

Nous venons de voir que le maximum de transfert est lié à l'existence d'un maximum de contribution des grains fluidisés. Pour des raisons d'ordre dimensionnel, nous avons été amenés à considérer la quantité de mouvement $\rho \cdot \bar{v}$ et non pas la pression cinétique Π_{cin} .

Cette dernière quantité représente l'énergie cinétique d'agitation par unité de volume, soit en quelque sorte, l'énergie cinétique de turbulence par unité de volume du lit qui s'ajoute à l'énergie totale du mouvement moyen par unité de volume.

On peut songer à développer ce concept de "pression cinétique" du lit fluidisé homogène pour interpréter les résultats des mesures des coefficients de dispersion axiale et radiale.

- un coefficient de dispersion radiale serait rattaché à cette énergie d'agitation des grains. Les résultats de HANRATTY et coll. montrent que ce coefficient est maximum vers $\xi = 0,7$.

- un coefficient de dispersion axiale pourrait être interprété comme résultant de deux contributions : la première due à l'énergie du mouvement moyen, la seconde due à l'énergie cinétique de turbulence du lit (dispersion aléatoire) et dont la contribution serait maximale vers $\xi = 0,7$. Ceci pourrait expliquer, en particulier, les résultats de KRAMERS et coll.

4 - CONCLUSIONS.

Nous avons mis en évidence l'effet des grains fluidisés sur le transfert de matière vers une surface. Le maximum de transfert observé est dû à un maximum de la contribution de l'agitation des grains. L'interprétation de ce maximum n'a pas pu être précisée de manière quantitative; on doit, en effet, faire l'hypothèse d'une isotropie des vitesses des particules, ce qui ne semble pas conforme aux résultats des mesures de fluctuations.

Il apparaît que la connaissance de la vitesse des particules serait très précieuse pour donner une explication quantitative des phénomènes rattachés au mouvement du solide. Nous avons vu que plusieurs hypothèses ont été faites sur la relation entre l'énergie cinétique moyenne de la particule dans le lit fluidisé et la vitesse du fluide.

A défaut de pouvoir mesurer de manière absolue la vitesse de la particule, il conviendrait en premier lieu de préciser la relation $m.v^2/2 = f(u - u_m)$ qui sert de base aux modèles du lit homogène.

CHAPITRE VI

APPLICATION DES LITS FLUIDISES

EN ELECTROCHIMIE

1 - INTRODUCTION.

La technique de polarisation électrochimique mise en oeuvre dans les Chapitres précédents, repose sur la mesure du courant limite d'électrolyse. On a ainsi montré que, dans un lit fluidisé, la présence de grains en perpétuelle agitation accélère le processus de diffusion-convection aux électrodes; ces particules solides en mouvement viennent perturber le profil de concentration au voisinage de l'électrode et augmenter ainsi le courant limite d'électrolyse.

En pratique électrochimique, les phénomènes de surtension sont responsables de l'écart à 100 % des rendements énergétiques, et l'utilisation de faibles densités de courant conduit à de mauvais rendements horaires.

On rencontre souvent des solutions ou bains contenant un nombre important d'ions qui ne prennent pas part aux réactions électrochimiques aux électrodes. Ces ions permettent une diminution de la chute ohmique de tension et réduisent le rôle de la migration des ions réactifs. Ainsi, les opérations peuvent se trouver limitées par la diffusion.

Les résultats obtenus dans l'étude du transfert de matière en lit fluidisé, nous ont amenés à imaginer l'emploi des lits fluidisés pour améliorer les rendements des électrolyses industrielles. Ces perfectionnements nous ont conduits à déposer un brevet français (*). Après quelques rappels sur des notions d'électrolyse (modes de transport des ions, rendements), nous donnerons les résultats obtenus dans quelques opérations particulières.

(*) Brevet d'Invention "Perfectionnement aux procédés d'électrolyse". Dépôt n° P.V. 76.758. Date : 19 Septembre 1966.

2 - RAPPELS SUR QUELQUES NOTIONS D'ELECTROLYSE.

2-1 - Les processus irréversibles d'électrodes. La polarisation.

On sait que, dans le cas le plus général d'une électrolyse avec métaux d'électrodes différents, la caractéristique de la cellule présente l'allure de la figure 31. Si le phénomène était thermodynamiquement réversible, nous aurions proportionnalité entre courant et tension

$$I = \frac{V_{\text{rev}} - V_0}{R} \quad \text{à partir de la tension minimale}$$

d'électrolyse V_0 .

Mais, pratiquement, la force contre-électromotrice V_{irr} . qu'il faut vaincre aux électrodes est supérieure à la valeur théorique V_{rev} d'une certaine quantité

$\eta = V_{\text{irr}} - V_{\text{rev}}$, appelée surtension. Elle caractérise l'irréversibilité des processus d'électrolyse; le phénomène responsable de cette surtension est appelé polarisation.

Les électrochimistes (R18) ont été amenés à distinguer plusieurs polarisations:

- la polarisation ohmique liée à l'existence de résistances supplémentaires aux interfaces électrochimiques (films d'oxydes, etc ...)

- la polarisation de cristallisation qui est occasionnée par l'agglomération désordonnée des atomes à la surface de l'électrode.

- la polarisation d'activation qui intéresse les réactions mêmes qui se produisent au cours des processus d'électrodes (dépôts de métaux, dégagement gazeux).

- la polarisation de concentration qui est due à l'apparition d'une différence de concentration entre le sein de la solution et le voisinage même de l'électrode.

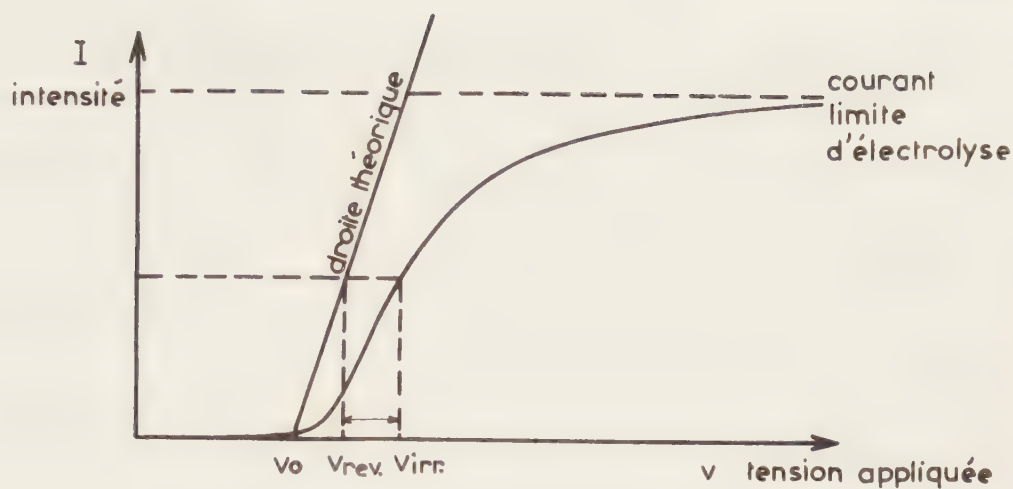


Figure 31

CARACTERISTIQUES THEORIQUE et PRATIQUE d'une CELLULE D'ELECTROLYSE

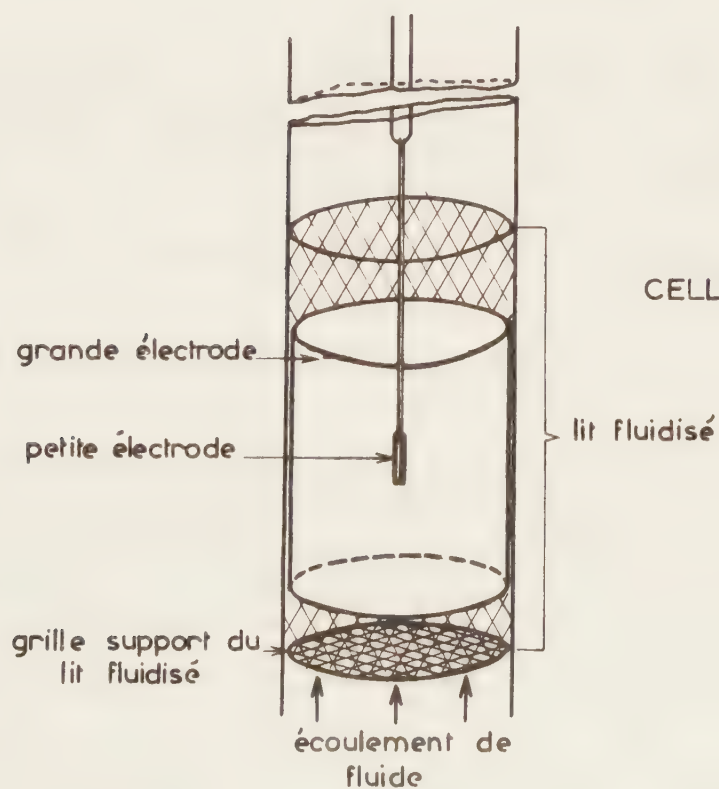


Figure 32

CELLULE D'ELECTROLYSE

2-2 - Comparaison des diverses résistances au passage du courant dans une cellule d'électrolyse.

On peut donc écrire la tension appliquée entre les électrodes de la manière suivante :

$$V_{irr} = V_0 + R.I + \eta_{conc} + \eta_{chim}.$$

ou encore
$$V_{irr} = V_0 + \Delta\varphi_{ohm} + \eta_{conc} + \eta_{chim} \quad (35)$$

où

$\left[\begin{array}{l} \Delta\varphi_{ohm} \\ \eta_{conc} \\ \eta_{chim} \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} \\ " \\ " \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} \text{désigne la chute de potentiel dans la solution} \\ \text{la surtension de concentration} \\ \text{la chute de potentiel qui peut se produire près de l'électrode; elle inclue toutes les formes de surtension autres que la surtension de concentration.} \end{array} \right.$
---	---	---

Comparons la "résistance effective" de chacun de ces facteurs de manière à connaître le rôle joué par chacun d'eux. Par définition, la résistance effective w des éléments d'un circuit linéaire est égale à $\frac{\partial V}{\partial I}$

Par différentiation de (1), on obtient :

$$w = \partial(\Delta\varphi_{ohm})/\partial I + \partial\eta_{conc}/\partial I + \partial\eta_{chim}/\partial I \quad (36)$$

Or, quand on examine la distribution de concentration dans une solution agitée, on démontre que tout le changement de concentration de la solution a lieu près de la surface de l'électrode, dans une mince couche fluide d'épaisseur δ . Dans l'ensemble du volume de la solution, la concentration est constante et correspond à une résistance ohmique w_0 . On peut écrire en général :

$$\partial \Delta\varphi_{ohm}/\partial I = w_0 + \partial \Delta\varphi_s/\partial I$$

La quantité $\partial \Delta \varphi_s / \partial I$ qui détermine la résistance effective de la couche à concentration variable, peut être exprimée sous la forme (L6) :

$$\frac{\partial \Delta \varphi_s}{\partial I} = \frac{R.T}{F} \cdot \frac{(n_1 + n_2)}{n_1 \cdot n_2} \cdot \frac{1}{I_L(1 - I/I_L)} + \frac{R.T}{F \cdot n_1} \frac{\partial}{\partial I} \text{Log} \frac{C_s}{C_{el}}$$

où n_1 et n_2 désignent les valences des deux ions du sel composant l'électrolyte.

On établit ainsi que
$$\frac{\partial \eta_{conc}}{\partial I} = - \frac{R.T}{F \cdot n_1} \cdot \frac{\partial}{\partial I} \text{Log} \frac{C_s}{C_{el}}$$

Par conséquent, la résistance totale w du circuit, en ignorant les phénomènes à l'anode, est déterminée par l'équation :

$$w = w_0 + \frac{R.T}{F} \cdot \frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2} \cdot \frac{1}{I_L(1 - I/I_L)} + \partial \eta_{chim} / \partial I = w_0 + w_1 + w_2 \quad (37)$$

La distribution du potentiel dans la solution est contrôlée par le plus élevé des trois termes w_0 , w_1 et w_2 qui n'ont pas toujours le même ordre de grandeur.

- la résistance ohmique w_0 est relativement grande dans les cellules électrochimiques de larges dimensions (cellules galvaniques par ex.) et pour les solutions diluées. Elle est déterminée exclusivement par les dimensions et la forme géométrique de l'électrolyseur et par la conductivité électrique de la solution.

- par contre,
$$w_1 = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \cdot \frac{1}{I_L - I}$$

si I est très inférieur à I_L on peut écrire

$$w_1 \simeq \frac{R.T}{F} \cdot \frac{1}{I_L}$$

Plus I_L est élevé, et plus w_1 est petit. Cependant, dans ces conditions ($I \ll I_L$), la résistance w_1 peut

rendement met en relief l'importance de l'effet Joule et du degré d'irréversibilité des processus réactionnels.

- le rendement horaire $R_H = \frac{dM}{dt} = A \cdot \frac{i}{ZF}$

c'est-à-dire la masse de métal déposé par cm^2 et par seconde. Il dépend de la densité de courant.

Ce dernier rendement R_H ne peut être augmenté qu'aux dépens de R_W et, suivant les conditions particulières à chaque électrolyse, on cherchera à augmenter de préférence l'un de ces rendements au détriment de l'autre. Toutefois, un mode d'optimisation moyen consistera à rendre maximal le produit de ces deux rendements que nous appellerons : rendement composite, soit :

$R_C = (R_H)^m \cdot (R_W)^n$ où les exposants m et n tiennent compte des facteurs d'ordre économique. Si on choisit $m = n = 1$ il vient :

$$R_C = R_H \cdot R_W = A \cdot V_0 \cdot \frac{RF}{ZF} \cdot \frac{i}{V}$$

Il est maximal lorsque i/V est maximal, c'est-à-dire lorsque la pente de la caractéristique est maximale.

Mais en pratique industrielle, on préfère chiffrer l'économie d'un procédé par la consommation effective d'énergie électrique rapportée à l'unité de quantité de produit obtenu, soit

$$\mathcal{P} = \frac{W}{P} = \frac{V \cdot i \cdot t}{\frac{i \cdot A}{F} \cdot i \cdot t} = F \cdot \frac{A}{Z} \cdot V$$

2-4 - Moyens classiques d'amélioration des rendements d'électrolyse

Les principaux facteurs de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse sont : la composition du bain, la température, la densité de courant, la distance inter-polaire.

On joue sur l'un ou l'autre de ces facteurs suivant le rendement que l'on veut améliorer. En particulier, le rendement composite varie comme i/V , la consommation d'énergie $\mathcal{P}$ comme V ; il faut, par conséquent, réduire les surtensions qui sont la source d'un gaspillage d'énergie.

Les moyens habituels utilisés pour réduire les surtensions et plus particulièrement la surtension de concentration, consistent à :

- a - augmenter la concentration C des ions réactifs,
- b - augmenter la température, ce qui a pour effet d'augmenter le coefficient de diffusion D , de diminuer la résistivité électrique de la solution, et, en outre, de réduire la surtension d'activation,
- c - améliorer la convection dans le bain, soit en agitant ce dernier, soit en assurant sa circulation. On a aussi étudié l'influence de l'amplitude et de la fréquence de vibration d'une électrode sur le transfert de matière ionique vers cette électrode (55). On réduit ainsi l'épaisseur δ de la couche de diffusion. Dans les solutions aqueuses non agitées, δ est de l'ordre de 0,05 cm et une forte agitation mécanique peut réduire δ jusqu'à 0,001 cm.

3 - EMPLOIS DE LITS FLUIDISES EN ELECTROLYSE.

Pour augmenter la vitesse du processus d'électrolyse dans les cellules, il est essentiel d'avoir un excellent transfert de matière. En accord avec les autres auteurs qui ont étudié le transfert de matière en lit fluidisé liquide-solides, nous avons vu au Chapitre IV que la présence de grains solides en perpétuelle agitation, améliore le transfert de matière par diffusion-convection minimisant ainsi la polarisation de concentration.

Inversement, nous proposons d'utiliser ce phénomène pour améliorer le rendement des électrolyses industrielles (et particulièrement celles contrôlées par la diffusion) qui, comme nous l'avons vu précédemment, est lié au problème des surtensions.

Dans ce paragraphe, nous allons décrire quelques opérations d'électrolyse en présence de particules fluidisées; en premier lieu, nous envisagerons le cas de particules chimiquement inertes et isolantes, puis le cas de la fluidisation de particules conductrices.

3-1 - Utilisation de particules isolantes

3-1-1 - réduction cathodique du ferricyanure de potassium

Ces essais sont, en fait, ceux qui ont donné lieu au Chapitre IV, où nous avons fait des électrolyses à tension croissante, jusqu'à obtenir le courant limite de diffusion. On se reportera, pour illustrer ce paragraphe, à la figure 6 du Chapitre 2 qui traduit les variations de l'intensité du courant d'électrolyse en fonction de la surtension de la cathode, d'une part en présence de particules fluidisées (billes de verre), et, d'autre part, dans l'écoulement de fluide seul.

Il y a augmentation du courant limite d'électrolyse et réduction de la polarisation de concentration à l'électrode considérée (cathode), c'est-à-dire que, pour une intensité donnée, le potentiel cathodique se trouve abaissé par la présence de grains fluidisés.

3-1-2 - électrolyse d'une solution acide de sulfate de cuivre entre électrodes de cuivre

3-1-2-1 - dispositif expérimental

Ce système ne présente pas de force contre électromotrice. Les concentrations en Cu SO_4 et en $\text{H}_2 \text{SO}_4$ sont dans le même rapport que dans les procédés de raffinage électrolytique du cuivre, soit :

Cu SO_4 0,067 M ; $\text{H}_2 \text{SO}_4$ 0,13 N

La cellule que nous avons utilisée (figure 32) est fortement dissymétrique afin de mesurer le courant limité par la diffusion autour d'une électrode seulement. En effet, la grande électrode est une plaque de forme cylindrique, de 10 cm de diamètre et de 20 cm de hauteur, collée contre la paroi du tube de fluidisation; au contraire, la petite électrode est une tige cylindrique de 0,5 cm de

diamètre et de 4 cm de hauteur, donc de surface 100 fois plus petite que celle de l'autre électrode, de manière à y créer des fortes densités de courant. Cette électrode est immergée dans l'axe du tube.

3-1-2-2- mesures préliminaires en absence de lit fluidisé

Dans une première série d'expériences, les courbes intensité-tension appliquée ont été déterminées, en tube vide, et pour diverses vitesses d'écoulement de la solution. Pour chaque débit, deux courbes ont été tracées, en échangeant les polarités des électrodes.

Comme le montrent ces courbes, tracées sur la figure 33, tous les points s'alignent sur une seule et même droite, indépendante du débit quand la petite électrode est l'anode; ce résultat est bien normal, et la mesure de la pente I/V de la droite permet d'en déduire la résistance électrique de la solution.

Par contre, lorsque la petite électrode est la cathode, on atteint rapidement une valeur limite I_L du courant d'électrolyse.

3-1-2-3 - mesures en présence d'un lit fluidisé

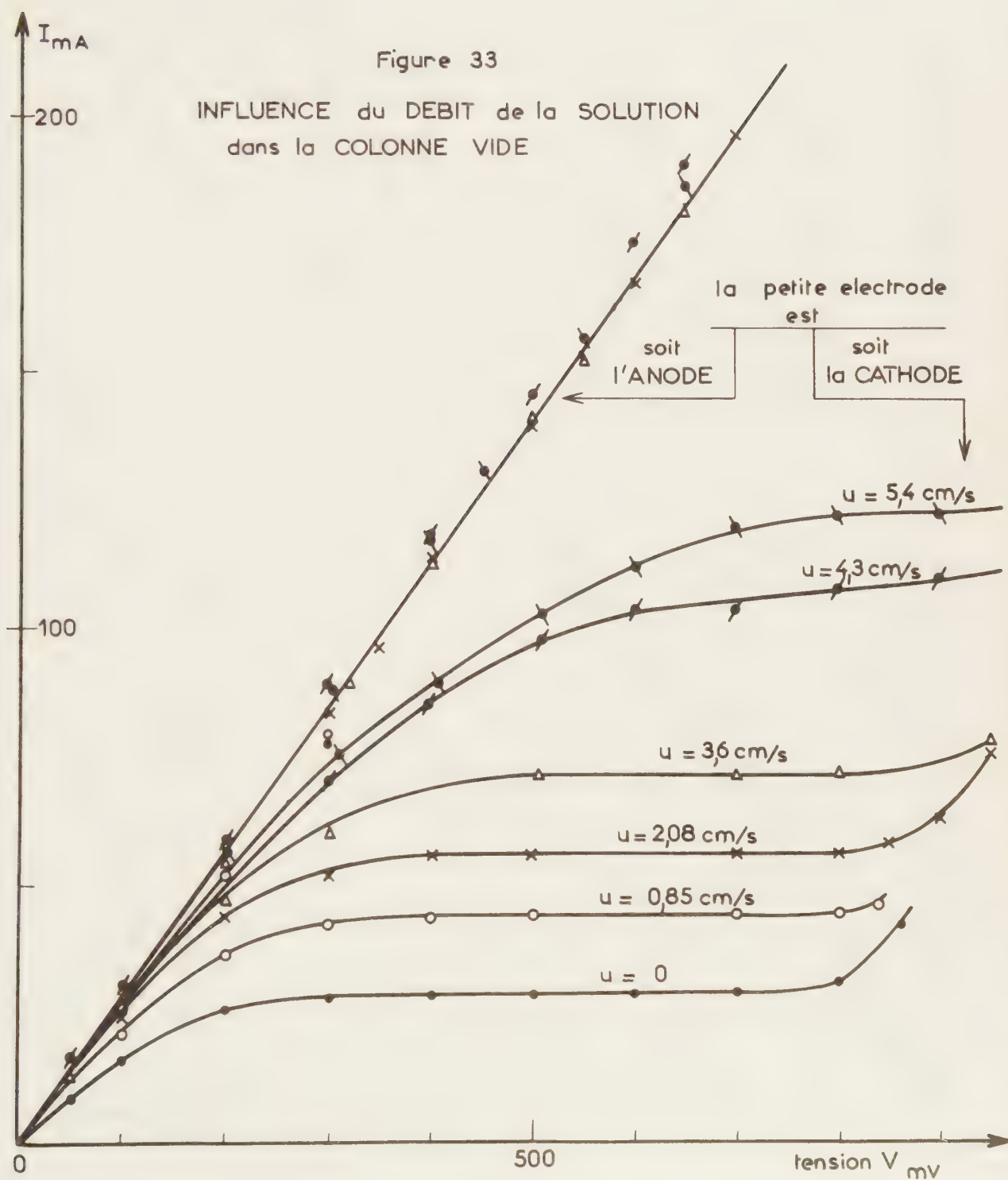
La présence du lit fluidisé de particules isolantes (verre) a deux effets qui agissent en sens inverse :

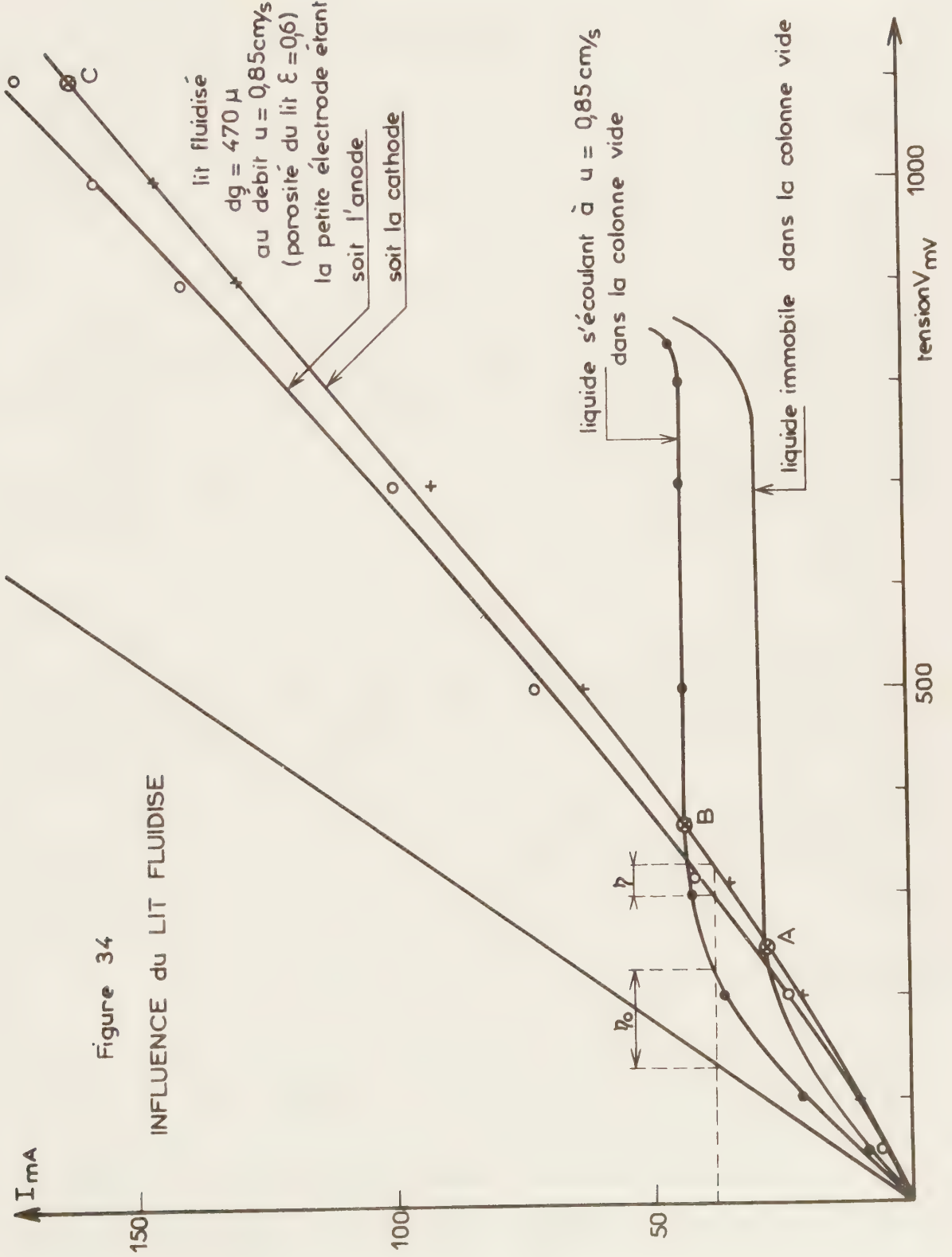
- La conductivité moyenne de l'espace inter-électrodes diminue du fait même que la fraction de volume occupée par le liquide conducteur diminue. Ainsi, nous vérifions bien, sur la figure 34, que la droite obtenue lorsque la petite électrode est anode, a une pente moitié de celle de la droite obtenue en colonne vide.

- La surtension de concentration η reste négligeable, même pour les plus fortes densités de courant utilisées. Comme le montre la figure 34, la caractéristique obtenue avec la petite électrode comme cathode, reste linéaire jusqu'à plus de 1100 mV (nous n'avons pas pu détecter de fléchissement de l'intensité, et, à fortiori, nous ignorons l'ordre de grandeur même du courant-limite de diffusion s'il existe). Par comparaison, nous avons reporté sur la même figure les courbes obtenues dans la colonne vide, d'une part avec le liquide immobile, et, d'autre part, avec le même débit de liquide que celui utilisé pour fluidiser le lit.

Figure 33

INFLUENCE du DEBIT de la SOLUTION
dans la COLONNE VIDE





3-1-2-4 - influence sur le rendement

Le rendement composite R_c , proportionnel à i/V est le même dans les trois expériences représentées par les points A, B, et C sur la figure 34.

point A : liquide immobile dans la colonne vide
 point B : " mobile " " "
 point C . lit fluidisé.

Par contre, le rendement horaire est six fois plus grand qu'en A et quatre fois plus grand qu'en B; cette amélioration est évidemment compensée par une diminution proportionnelle du rendement énergétique.

Mais, en raison de l'augmentation de résistance apparente du bain, la tension nécessaire pour faire passer une intensité donnée est plus grande en présence de solide, sauf bien entendu entre les points B et C.

3-1-2-5 - remarques

a - En toute rigueur, il convient de tenir compte de l'énergie mécanique dépensée par seconde pour maintenir le lit en état fluidisé, soit $\Delta E = u \cdot \Omega \cdot \Delta P$ où $u \cdot \Omega$ est le débit du liquide et ΔP sa perte de charge à la traversée du lit fluidisé.

Dans ces conditions, la consommation d'énergie (énergie électrique $W = V \cdot i \cdot t$ plus énergie mécanique

$\Delta E \cdot t = u \cdot \Omega \cdot \Delta P \cdot t$) rapportée à l'unité de quantité de produit obtenu ($P = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{Z} i \cdot t$) est :

$$\mathcal{P} = \frac{W + \Delta E \cdot t}{P} = \frac{u \cdot \Omega \cdot \Delta P + V \cdot i}{\frac{1}{F} \cdot \frac{A}{Z} \cdot i} = \frac{ZF}{A} \cdot \frac{u \cdot \Omega \cdot \Delta P + V \cdot i}{i}$$

Du point de vue énergétique, il est donc indispensable de rendre ΔE négligeable devant W . Dans le cas particulier de la figure 34, au point C où $\frac{W}{t} = 0,18$ watt,

l'énergie mécanique nécessaire pour maintenir en fluidisation le solide contenu dans l'espace inter-électrodes est $\Delta E = 0,035$ watt, non négligeable en comparaison de W .

b - Il peut donc être néfaste d'occuper tout l'espace inter-électrodes par le lit fluidisé puisque ceci contribue à augmenter inutilement la résistivité moyenne de la solution, ainsi que l'énergie mécanique ΔE . Il peut suffire, si on ne tient pas compte de la propriété supplémentaire du lit fluidisé d'égaliser les concentrations dans l'espace inter-électrodes, que ce lit fluidisé enrobe la petite électrode autour de laquelle se formerait la couche de diffusion.

Pour illustrer ce fait, nous avons utilisé le dispositif représenté sur la figure 35 : la petite électrode (cathode) est située à quelques millimètres en dessous de la "surface" du lit fluidisé, alors que la grande électrode (anode) est située dans le liquide en écoulement au dessus de ce lit. Comme l'indique la figure 36, cette fluidisation locale modifie peu la résistance moyenne de la cellule d'électrolyse tout en réduisant la polarisation.

3-1-3 - Electrolyse d'une solution d'un sel de nickel entre des électrodes de nickel

Dans les essais précédents sur la solution de sulfate de cuivre, nous nous sommes attachés à mettre en évidence l'influence de particules fluidisées isolantes sur les courbes caractéristiques intensité-tension appliquée. Ici, nous avons cherché à connaître l'influence de la fluidisation sur les courbes intensité-potentiel d'une cathode de nickel polarisée.

La figure 37 montre la disposition relative des électrodes dans le tube de fluidisation : - l'une A, l'anode, est un cylindre de nickel de 7 cm de diamètre et de 7 cm de hauteur, et qui est placée au dessus du lit fluidisé,

- l'autre C, la cathode, est une sphère de nickel de faible diamètre ($d = 0,8$ cm). Un tube capillaire relié à une électrode de référence au calomel saturé, est, comme le montre la figure 38a, solidaire du montage cathodique.

Au moyen du montage électrique à tension imposée schématisé sur cette figure, on peut suivre les variations du potentiel de la cathode.

La solution utilisée dans ces essais était une solution à 5 g de nickel au litre, et les matériaux employés étaient des billes de verre de 470 et de 1070 microns de diamètre.

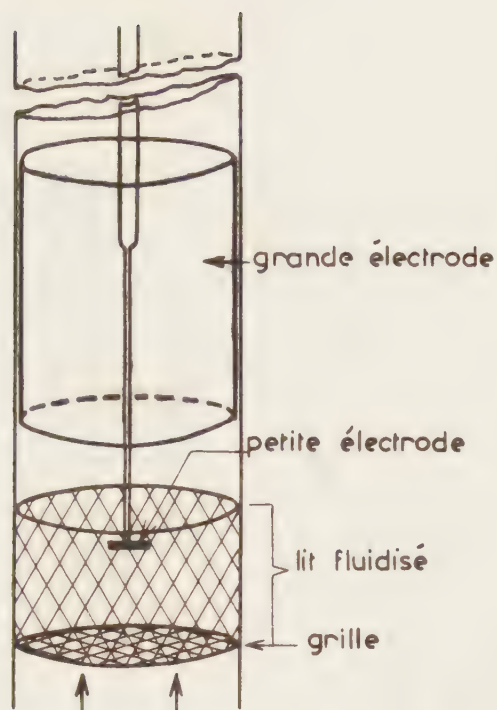


Figure 35

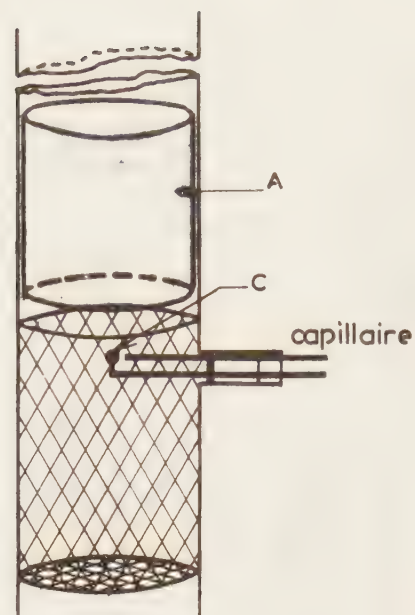
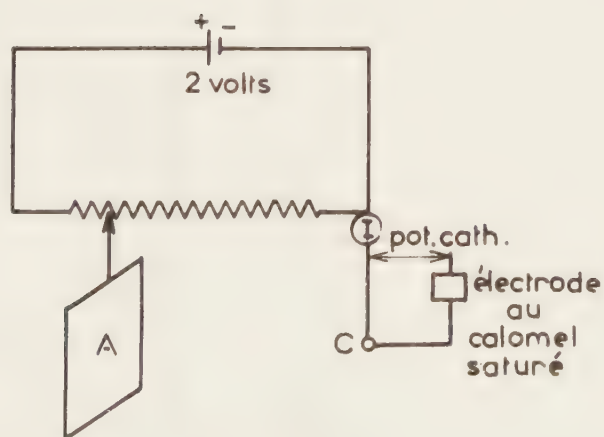


Figure 37

CELLULE D'ELECTROLYSE avec FLUIDISATION LOCALE

Figure 38_a

SCHEMA ELECTRIQUE

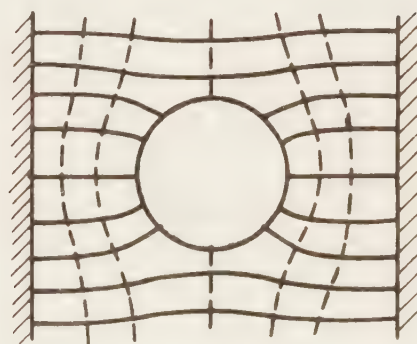
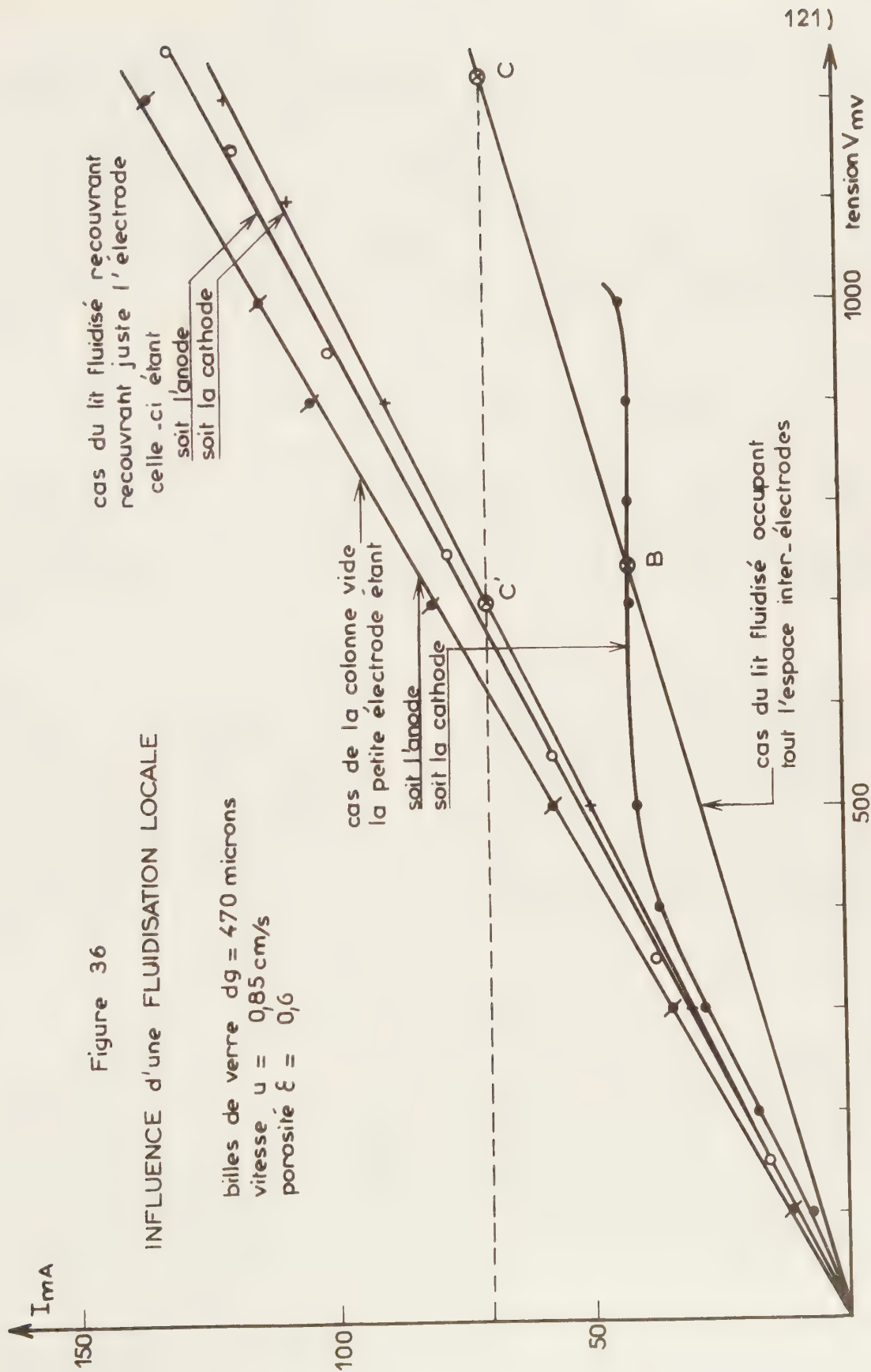


Figure 41

ALLURE des LIGNES de FORCE
et des EQUIPOTENTIELLES
autour d'un GRAIN CONDUCTEUR



Les figures 38_b et 39 traduisent les variations de la densité de courant cathodique en fonction du potentiel de la cathode, ce dernier étant mesuré par rapport à l'électrode au calomel saturé. Comme nous pouvons le constater sur ces figures, il y a augmentation de la densité de courant limite lorsque, dans un écoulement à la vitesse u se trouvent fluidisés des grains solides autour de la cathode. Il est aussi évident que le potentiel cathodique est déplacé vers les valeurs moins négatives et la tension nécessaire pour faire passer une intensité donnée est donc plus faible en présence de particules solides fluidisées.

3-2 - Utilisation de particules conductrices

3-2-1 - L'utilisation de particules conductrices telles que la conductivité moyenne apparente de leur lit fixe (non fluidisé) soit supérieure à celle de la solution électrolysée devrait pallier l'inconvénient majeur de l'emploi de solides isolants et qui est d'augmenter la résistance apparente de la cellule et à fortiori les pertes par effet Joule.

3-2-2 - Le dispositif de la figure 32 doit être ici rejeté au profit de celui de la figure 35. En effet, dans le 1er dispositif, les grains fluidisés étant conducteurs, il existe toujours des court-circuits d'une électrode à l'autre provenant de chaînes de grains en contact. Ce phénomène est analogue à celui qu'avaient observé GOLDSCHMIDT et LE GOFF (G5) dans le cas de la fluidisation de grains conducteurs par de l'air. Evidemment, ce phénomène n'apporte pas d'amélioration réelle à l'électrolyse; il constitue, au contraire, une perturbation qu'il conviendra d'éliminer.

3-2-3 - fluidisation de billes de cuivre

La fluidisation de billes de cuivre de 400 microns de diamètre nous a conduit, au moyen du dispositif de la figure 35, aux résultats que nous avons représentés sur la figure 40. Nous constatons effectivement que la fluidisation locale de particules conductrices est un facteur d'amélioration du rendement : du point B correspondant à la fluidisation de particules isolantes dans tout l'espace inter-électrodes au point B", le rendement composite a été multiplié par le facteur 1,5.

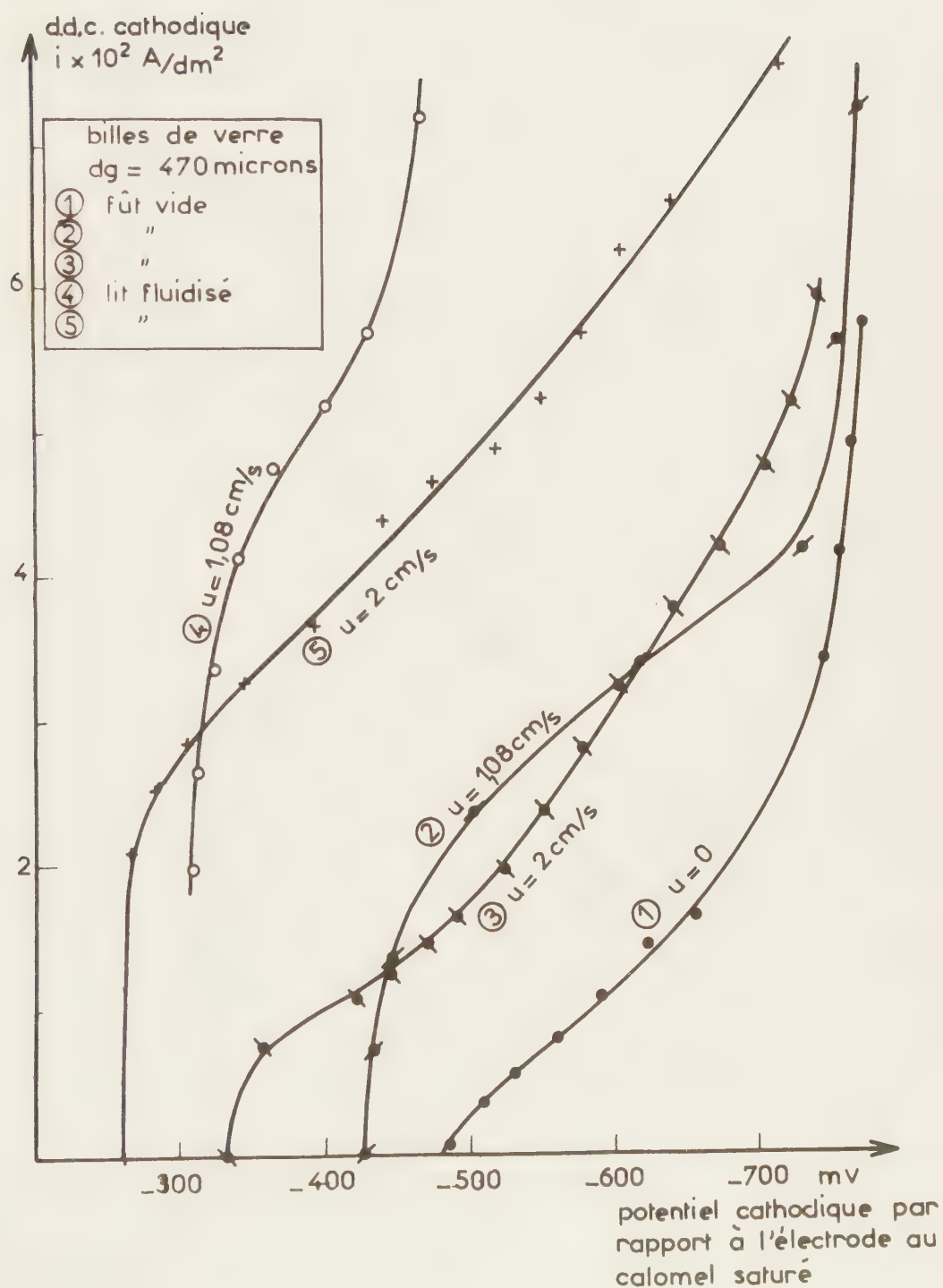
Figure 38_b

Figure 39

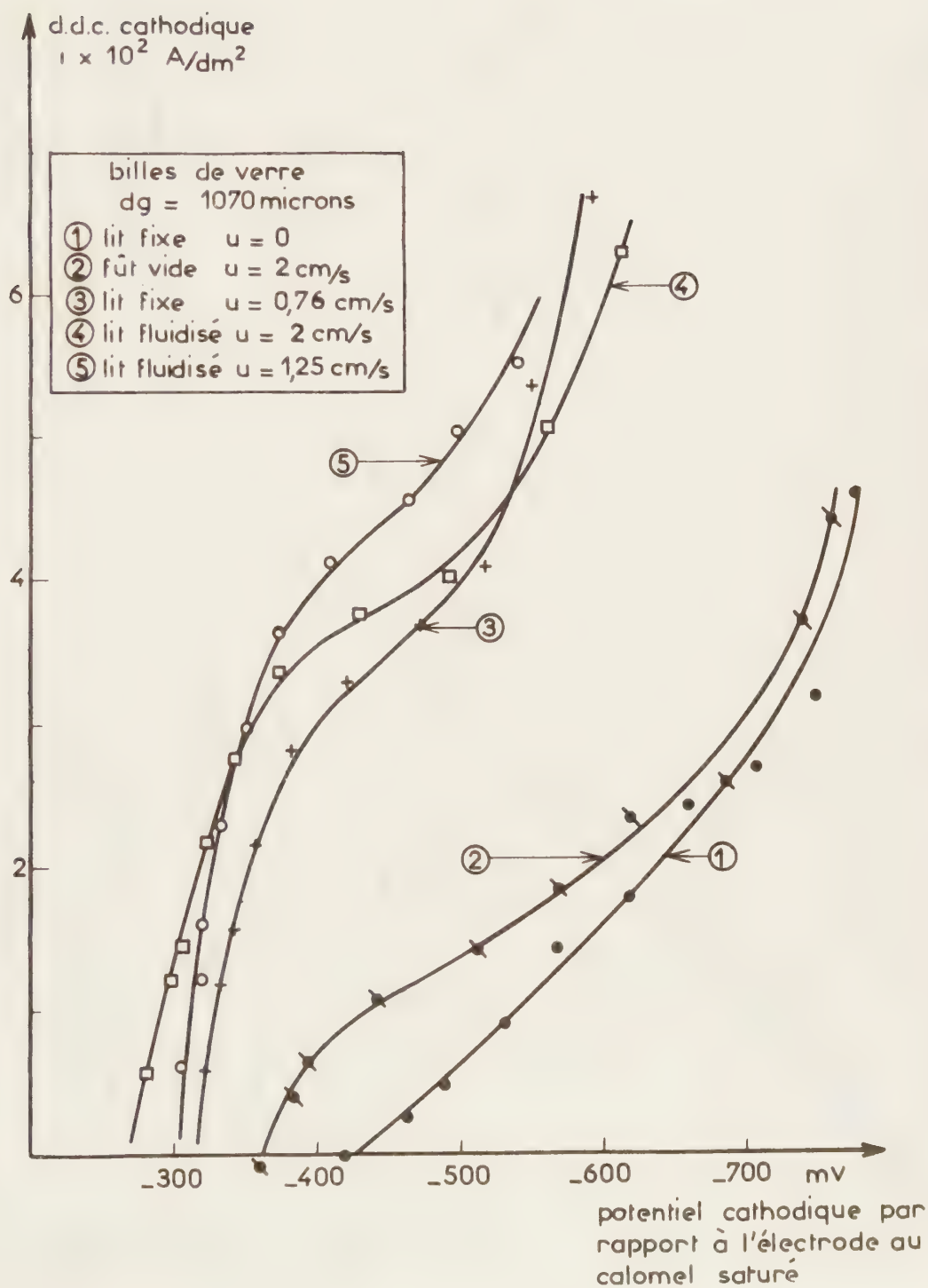
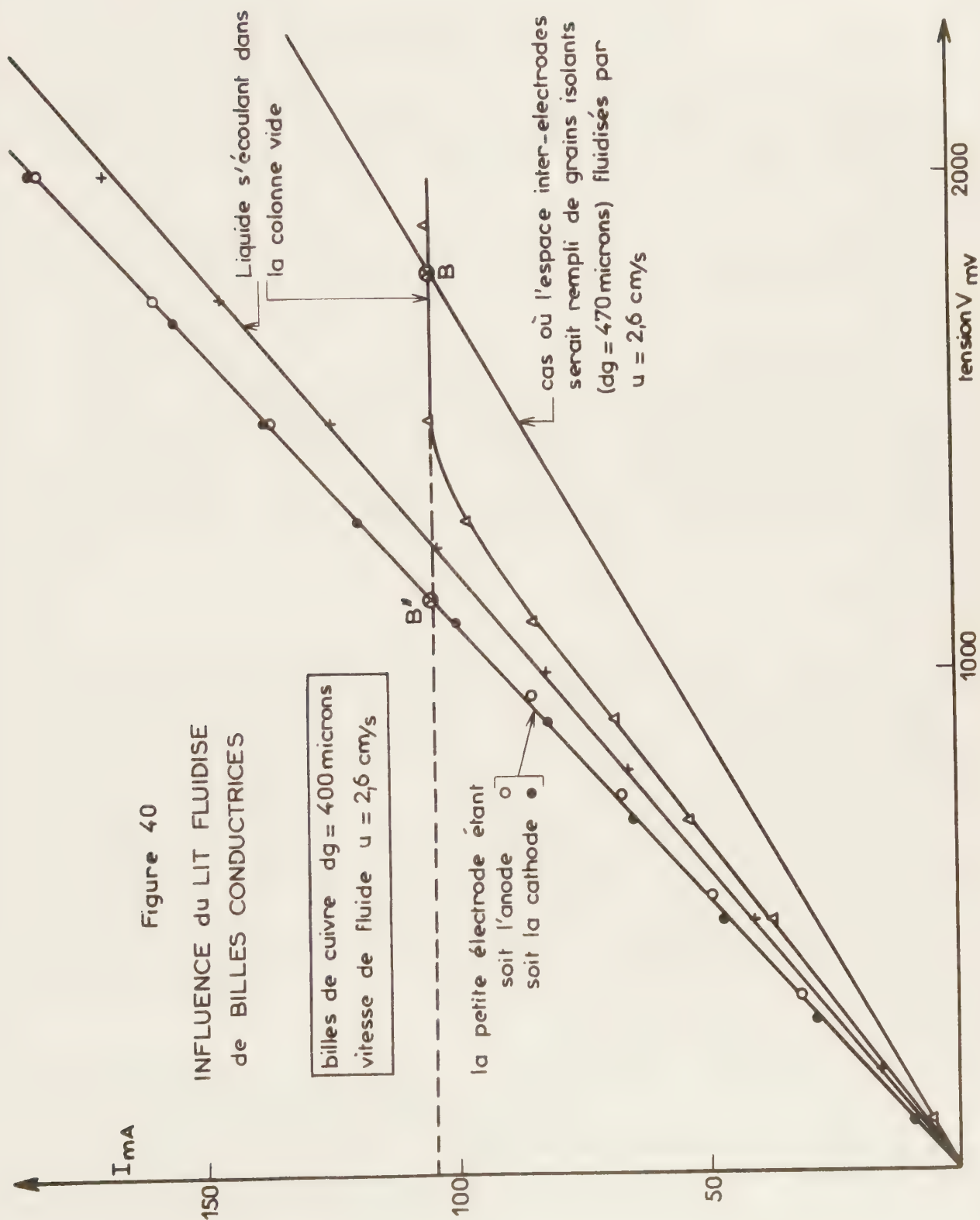


Figure 40

INFLUENCE DU LIT FLUIDISE
de BILLES CONDUCTRICES

billes de cuivre $dg = 400 \text{ microns}$
vitesse de fluide $u = 2,6 \text{ cm/s}$



3-2-5 - Remarque 1

On pourrait craindre que le caractère conducteur des grains utilisés intervienne pour perturber la nature même des processus électrochimiques de l'électrolyse, mais il devrait être facile d'éliminer ces perturbations éventuelles,

a - en choisissant, comme matériau, un corps chimiquement inerte vis-à-vis des solutions électrolytiques, on éliminerait tout phénomène de dissolution de ces grains,

b - la figure 41 montre la répartition des lignes de courant autour d'un grain conducteur au sein de l'électrolyte. A supposer même qu'il puisse y avoir dépôt de cuivre sur l'hémisphère supérieur du grain, tenant le rôle de cathode, une quantité équivalente de cuivre se dissolverait de l'hémisphère inférieur, tenant le rôle d'anode. Du fait de la mobilité des grains, ces zones de dépôt sont distribuées au hasard et chaque grain devrait conserver une forme et un volume constants.

3-2-6 - Remarque 2

En réalité, au paragraphe 3-2-3 ci-dessus, la densité des grains de cuivre est suffisamment grande devant celle de l'agent fluidisant pour rendre le lit fluidisé hétérogène et donner lieu ainsi à de nombreux contacts entre les grains, d'une part, et entre les grains et la petite électrode, d'autre part. Ainsi, le lit fluidisé lui-même tient lieu de cathode; sa "surface" au voisinage de laquelle devrait se former la couche de diffusion, est importante et présente la particularité d'être en perpétuelle agitation, et d'être continuellement renouvelée. Nous n'avons pas pu observer au cours de ces essais (voir figure 40) de surtension mesurable; les caractéristiques I-V sont confondues quelle que soit la polarité attribuée à l'électrode.

4 - DOMAINES D'APPLICATION.

Comme nous l'avons exposé en détail dans le texte du brevet, la fluidisation peut trouver application dans les domaines électrochimiques suivants :

4-1 - galvanoplastie - galvanostégie

Il est bien connu que l'emploi de fortes densités de courant conduit à des dépôts à structure fine; il convient donc d'augmenter la densité de courant compatible avec un bon aspect de ces dépôts. Grâce à la fluidisation on peut obtenir une grande densité de courant avant l'apparition de dégagement d'hydrogène, ce qui permet en outre un abaissement du temps de séjour dans le bain d'électrolyse.

4-2 - préparations électrochimiques classiques

La fluidisation dans l'espace inter-électrodes permet de répartir de manière homogène les espèces ioniques et moléculaires présentes dans le bain. Elle peut faciliter ainsi les préparations ayant pour principe la réaction, soit à une des électrodes, soit au sein du bain, d'un ou plusieurs produits engendrés à une des électrodes avec un ou plusieurs produits déjà existant dans le bain. En particulier, les procédés de fabrication de composés minéraux ou organiques basés sur l'oxydation anodique ou la réduction cathodique sont susceptibles d'être améliorés par ce procédé.

4-3 - extraction à partir de minerais

Une autre application est de permettre de traiter des solides pulvérulents par un liquide en vue d'extraire un ou plusieurs éléments ionisables intéressants qui seront récupérés sous forme de dépôt sur les électrodes. Cette application pourrait être particulièrement intéressante dans le cas de minerais à faible teneur en métal onéreux.

4-4 -

Plus généralement, la mise en fluidisation de grains isolants ou conducteurs dans une cellule d'électrolyse est applicable aux réactions électrochimiques présentant de fortes résistances au transfert de matière à travers les interfaces électrochimiques. On peut citer ainsi l'électrolyse de solutions diluées (électrodialyse).

5 - CONCLUSION.

Dans les opérations d'électrolyse, il est nécessaire de favoriser le transfert de matière ionique, aussi bien dans le sens solution-électrode, que dans le sens électrode-solution. Nous avons vu qu'en effet un pauvre transfert de matière a pour conséquence l'apparition de surtensions dont l'existence est nuisible au rendement de l'électrolyse.

Dans ce Chapitre, nous avons montré, sur quelques exemples, comment la technique de la fluidisation pouvait trouver des applications dans le domaine de l'électrochimie.

Il conviendra à des spécialistes d'ouvrir l'éventail des applications dans le domaine industriel, car il est très probable que le procédé puisse s'appliquer avantageusement dans des électrolyses bien particulières, et dont l'existence nous échappe.

C O N C L U S I O N

Nous nous étions proposé de rechercher l'influence de la turbulence locale du lit sur la valeur du coefficient de transfert vers une paroi. Pour cela, nous avons jumelé la conductance électrique et la mesure électrochimique des coefficients de transfert de matière sur un même détecteur.

En premier lieu, chacune de ces deux méthodes nous a conduit à un certain nombre d'informations sur le phénomène qu'elle étudie.

Les résultats des mesures de fluctuations de concentration nous ont amené à conclure à la nature quasi-isotrope du mouvement des grains et à confirmer le modèle chaotique du lit fluidisé homogène. Nous avons proposé le modèle des "groupes de grains" pour interpréter quantitativement ces données. La dimension de ces éléments unitaires du lit permet de retrouver, grâce au modèle de diffusion, l'ordre de grandeur des coefficients de dispersion du fluide.

Les mesures de transfert de matière nous ont, elles aussi, conduit à des résultats intéressants, puisqu'ils précisent l'effet de certains paramètres tels que la vitesse du fluide, la dimension des grains.

Mais nous n'avons pas atteint tout à fait notre but puisque les fluctuations de concentration ne nous ont pas permis de montrer directement l'effet de la turbulence du lit sur le transfert de matière. Ceci provient essentiellement du fait que les fluctuations de conductance électrique traduisant les fluctuations de concentration, sont indépendantes des vitesses des particules.

Nous voyons combien il serait nécessaire de mieux connaître l'énergie cinétique moyenne d'agitation des grains dont la valeur conditionne les processus de transfert et sur laquelle on est obligé de faire actuellement des hypothèses. C'est par conséquent vers le côté cinétique du lit fluidisé homogène que devraient s'orienter les travaux de recherche du laboratoire.

L'emploi de lits fluidisés dans des opérations d'électrolyse a été proposé dans le dernier Chapitre. Depuis la rédaction de ce texte, J. BORDET a expérimenté ce procédé au laboratoire dans plusieurs systèmes électrolytiques.

- - - - -

FLUCTUATIONS et TRANSFERT DE MATIERE

SONDE HORIZONTALE

$d_g = 470$ microns ; $M = 1000$ g

u cm/s	h cm	ε	$\frac{\Delta\phi}{\phi} \%$	h/H	Hm/H	$k \cdot 10^3$ cm/s
4,6	3	0,820	11,85	0,08	0,183	3,13
	6	0,850	14,5	0,16		2,96
	10	0,860	17,7	0,26		2,95
	20	0,890	16,5	0,53		2,87
	30	0,890	16,3	0,8		2,92
4,08	3	0,812	13,05	0,11	0,248	3,08
	6	0,832	15,1	0,22		2,91
	10	0,840	14,4	0,36		2,85
	20	0,875	15,1	0,72		2,87
3,6	3	0,802	12,8	0,13	0,304	3,01
	6	0,820	14,6	0,26		2,85
	10	0,820	13,1	0,44		2,84
	20	0,857	13,1	0,88		2,83
3,08	3	0,772	11,9	0,16	0,367	2,92
	6	0,792	12,1	0,32		2,76
	10	0,802	12,8	0,53		2,86
2,6	3	0,740	10,7	0,19	0,437	2,82
	6	0,768	10,6	0,38		2,76
	10	0,772	10,3	0,63		2,81
2,08	3	0,692	9,55	0,22	0,5	2,76
	6	0,738	9,6	0,44		2,78
	10	0,738	9,1	0,72		2,81
1,58	3	0,588	7,3	0,25	0,585	2,56
	6	0,692	9,8	0,50		2,92
1,08	3	0,502	1,7			2,33
	6	0,622	6,7			2,9
0,6	3	0,487				2,1
	6	0,550				
0,35	3	0,47				2,1
	6	0,50				2,3
0,28	3	0,475				
	6	0,475				

u cm/s	C mV	ϵ	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$ %	f(ϕ)	diamètre des grains
4,08	64,9	0,850	13,1	1,8	d = 470 microns g C = 82 mV o
3,6	62,5	0,828	11,4	1,6	
3,08	59,4	0,800	10,5	1,38	
2,6	55,4	0,758	8,9	1,09	
2,08	51,2	0,715	6,82	0,85	
1,58	47,2	0,670	5,57	0,64	
1,08	42,6	0,618	3,8	0,43	d = 690 microns g C = 82 mV o
0,6	35,9	0,538	3	0,17	
3,6	57,8	0,782	10,93	1,25	
3,08	54,75	0,752	9,8	1,06	
2,6	51,5	0,715	8,23	0,85	
2,08	47,9	0,680	7,24	0,68	
1,84	46,4	0,660	5,77	0,6	d = 1070 microns g C = 82 mV o
1,58	44	0,633	4,4	0,48	
1,34	41,5	0,605	2,5	0,28	
1,08	38,7	0,573	2,3	0,28	
0,85	35,8	0,538	1,9	0,17	
5,24	56	0,755	16,4	1,13	d = 3000 microns g C = 80 mV o
4,08	54	0,742	14,6	1	
3,08	51,3	0,715	12,8	0,85	
2,6	48	0,690	10,3	0,73	
2,08	45	0,655	8,9	0,58	
1,84	42,8	0,618	6,02	0,43	
1,58	39,3	0,580	3,8	0,24	d = 80 mV g C = 80 mV o
1,34	37,7	0,550	3,2	0,18	
1,08	36	0,520	2,35	0,12	
0,85	34,1	0,520	2,02	0,12	
42	42	0,630	11,3	0,45	
30	30	0,550	5,9	0,21	

u cm/s	C mV	ϵ	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$ %	f(ϕ)	diamètre des grains
2,84	67	0,875	9,56	2,1	d = 350 microns g C = 81,5 mV o
2,34	63	0,837	7,4	1,48	
1,84	59	0,800	5,78	1,38	
1,34	53,5	0,743	4,53	1	
0,85	47	0,673	3,3	0,55	
0,45	40	0,590	1,73	0,34	
4,08	63,5	0,838	11,55	1,68	d = 470 microns g C = 82 mV o
3,6	61	0,815	10,7	1,52	
3,08	58,5	0,792	9,76	1,22	
2,6	55,5	0,770	7,8	1,1	
2,08	52,5	0,738	6,31	0,91	
1,58	48	0,680	4,68	0,69	
1,34	44	0,622	3,15	0,45	d = 690 microns g C = 81 mV o
0,85	40	0,586	2,46	0,33	
0,6	37	0,550	1,15	0,21	
4,08	60,5	0,815	15,25	1,41	
4,08	58,5	0,798	14,2	1,30	
3,6	55,3	0,752	11,5	1,08	d = 360 microns g C = 80 mV o
3,08	53	0,740	10,85	0,82	
2,6	50	0,710	9,76	0,69	
2,08	47	0,675	7,86	0,45	
1,58	42,5	0,623	5,6	0,33	
1,34	38	0,570	1,6	0,27	
4,6	55	0,794	15,1	1,33	d = 1070 microns g C = 82 mV o
4,08	52,5	0,740	12,35	0,98	
3,6	50	0,715	11,25	0,85	
3,08	47,5	0,688	10,95	0,72	
2,6	45	0,658	9,6	0,59	
2,08	41,5	0,618	6,25	0,43	
1,58	38	0,575	2,05	0,28	d = 1070 microns g C = 82 mV o
4,6	54	0,745	12,55	1,01	
4,08	51	0,703	10,5	0,79	
3,6	48	0,680	9,92	0,68	
3,08	45	0,645	8,65	0,53	
2,6	41,5	0,604	4,27	0,38	
2,08	39	0,576	2,6	0,29	d = 1070 microns g C = 81,5 mV o
1,84	37,5	0,538	2,3	0,23	
4,33	52	0,725	10,55	0,9	
3,84	48,5	0,688	9,6	0,71	
3,32	46	0,660	8,2	0,6	
2,84	43	0,625	6,1	0,45	
2,34	41	0,605	4,4	0,38	d = 81,5 mV g C = 81,5 mV o
1,84	37	0,555	2,2	0,22	
1,58	35	0,530	2,05	0,14	

FLUCTUATIONS : SONDE CUBIQUE

$v_{cm/s}$	h_{cm}	cellule	ε	$\frac{\Delta\phi}{\phi} \%$	$d^\circ_{anis.}$
3,6	7	I II III IV	0,812 0,808 0,808 0,808	13,4 13,15 13,1 12,75	1,02
2,6	7	I II III IV	0,745 0,738 0,740 0,738	10,0 8,85 9,5 9,9	1,03
2,08	7	I II III IV	0,710 0,70 0,708 0,708	7,96 7,15 7,96 7,35	1,1
1,58	7	I II III IV	0,67 0,662 0,67 0,662	6,0 5,12 6,0 5,62	1,12
1,08	7	I II III IV	0,618 0,61 0,620 0,61	2,89 2,72 3,28 2,66	1,15
0,6	7	I II III IV	0,544 0,537 0,547 0,540	1,21 0,89 1,21 0,97	1,30
$d_g = 470 \text{ microns}$					
4,6	7	I II III IV	0,752 0,745 0,748 0,745	15,3 12,1 13 12,3	1,15
3,6	7	I II III IV	0,69 0,685 0,688 0,685	10,75 10,1 10,35 9,46	1,08
2,08	7	I II III IV	0,523 0,518 0,525 0,523	5,72 4,85 6,4 4,65	1,27
1,58	7	I II III IV	0,59 0,588 0,594 0,588	3,82 2,78 3,96 2,78	1,4
1,34	7	I II III IV	0,54 0,537 0,544 0,54	2,86 2,15 3,23 2,45	1,27
$d_g = 1070 \text{ microns}$					

FLUCTUATIONS : SONDE CUBIQUE
(suite)

$v_{cm/s}$	h_{cm}	cellule	ε	$\frac{\Delta\phi}{\phi} \%$	$d^\circ_{anis.}$
3,6	19,5	I II III IV	0,680 0,680 0,680 0,675	9,91 9,87 11,05 9,16	1,1
3,6	13,5	I II III IV	0,672 0,680 0,672 0,680	10,73 10,15 11 8,88	1,14
3,6	7,5	I II III IV	0,672 0,680 0,671 0,672 0,660	9,55 9,71 10,62 8,65	1,1
3,6	3	I II III IV	0,558 0,645 0,558 0,555	10,1 5,8 8,24 7,2	1,41
4,6	11	I II III IV	0,742 0,735 0,735 0,740	14,5 13,25 13,85 12,25	1,11
4,6	9	I II III IV	0,740 0,722 0,735 0,740	14,8 12,55 13,78 14,1	1,07
4,6	6	I II III IV	0,742 0,720 0,722 0,720	13,8 10,18 13,7 10,2	1,35
4,6	3	I II III IV	0,742 0,720 0,722 0,720	17,64 11,2 13,55 9,26	1,52
$d_g = 1070 \text{ microns; } M = 1000g$					
$d_g = 1070 \text{ microns; } M = 2000g$					

TRANSFERT DE MATIERE : SONDE VERTICALE n° 1

u cm/s	ϵ	$k \cdot 10^3$ cm/s	$j \cdot \epsilon \cdot 10^3$ M	Re'	diamètre des grains d_g
2,06 2,08 1,84 1,58 1,34 1,08 0,85 0,50 0,45 0,35 0,28 0,35	0,855 0,810 0,790 0,774 0,741 0,715 0,675 0,627 0,597 0,568 0,550 0,568	2,95 3,16 3,24 3,35 3,42 3,55 3,63 3,58 3,03 3,22 3,16	11,16 14,13 15,98 18,34 21,2 26,0 32,4 43,6	64,0 39,1 31,3 24,9 18,5 13,5 9,7 5,7	$d_g = 350$ microns
2,6 1,58 1,34 1,08 0,85 0,7 0,45 0,28	0,787 0,745 0,697 0,675 0,635 0,615 0,595 0,511 0,495	3,27 3,42 3,54 3,61 3,74 3,75 3,77 3,01 2,20 2,14	11,38 14,08 17,9 20,9 25,3	58,5 39,1 25 19,7 14,2	$d_g = 470$ microns
3,6 3,08 2,2 1,84 1,58 1,34 1,06 0,85	0,782 0,752 0,715 0,680 0,660 0,633 0,605 0,573 0,538	3,71 3,98 3,95 3,99 4,05 4,05 4,1 4,04 3,68	9,25 10,8 12,46 15 16,7 18,35 21,3 24,6 26,8	116,2 87,4 64,2 45,7 38,1 30,3 23,8 18,2 13,0	$d_g = 590$ microns
5,17 4,33 3,84 3,22 2,84 2,54 2,08 1,84 1,58 1,34 1,08 0,85 0,6	0,770 0,752 0,720 0,688 0,655 0,613 0,605 0,568 0,548 0,528 0,498 0,462 0,462	4,08 4,12 4,21 4,25 4,33 4,42 3,80 4,08 3,22 2,87 2,23	6,98 8,23 9,08 10,13 11,48 12,26 14,8 13,5 16,3	224,8 174,6 137,2 106,5 82,3 60,5 52,7 42,6 35	$d_g = 980$ microns

TRANSFERT DE MATIERE : SONDE VERTICALE n° 1

(suite)

u cm/s	ϵ	$k \cdot 10^3$ cm/s	$j \cdot \epsilon \cdot 10^3$ M	Re'	diamètre des grains
5,34 4,6 4,08 3,6 3,08 2,6 2,08 1,84 1,58 1,34 1,08 0,85 0,60	0,765 0,742 0,715 0,690 0,655 0,618 0,580 0,560 0,540 0,520 0,478 0,459 0,435	4,14 4,21 4,30 4,41 4,52 4,66 4,812 4,718 4,47 3,63 3,17 2,84 2,46	7,80 8,66 9,71 11,05 12,72 15,42	194,3 156,0 126,6 97,3 74,2 54	$d_g = 1070$ microns
5,34 4,6 4,08 3,6 3,08 2,6 2,08 1,58 1,32 0,35	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1,66 1,54 1,4 1,36 1,27 1,14 1,03 0,92 0,79 0,5			Liquide seul
5,34 4,6 4,08 3,6 3,08 2,58 2,08 1,58 1,08 0,6 0,35	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1,54 1,55 1,52 1,33 1,26 1,17 1,04 0,87 0,71 0,6 0,48			Liquide seul

VALEURS CALCULEES

(Programmation en langage PAF sur calculatrice numérique CAB 500)

Fonction $f(\phi)$	$\xi = 1 - \phi$	$f(\phi)$	$f(\phi) = \frac{1 - \frac{6\phi}{\pi}}{\phi^{1/2}}$
	0,5	0,0636	
	0,55	0,2094	
	0,6	0,3731	
	0,65	0,5603	
	0,7	0,7796	
	0,75	1,0450	
	0,8	1,3819	
	0,85	1,8422	
	0,9	2,5583	

$\xi = 1 - \phi$	Fonction $f_j(\phi)$			
	$f_j(\phi)$ calculée pour			
	$r = 2,81$		$r = 3,09$	
	$j = 2$	$j = 1$	$j = 1$	$j = 2$
0,5	0,0841	0,1628	0,1199	0,0560
0,55	0,1651	0,2962	0,2158	0,1097
0,6	0,2406	0,3997	0,2885	0,1599
0,65	0,3229	0,4969	0,3558	0,2150
0,7	0,4179	0,5962	0,4239	0,2790
0,75	0,5318	0,7045	0,4978	0,3562
0,8	0,6734	0,8299	0,5834	0,4529
0,85	0,8592	0,9871	0,6906	0,5803
0,9	1,1273	1,2100	0,8432	0,7649
0,95	1,6122	1,6204	1,1253	1,0993
solides (KRAMERS)	$d_g = 0,1$ cm (verre) $u_L = 14$ cm/s (eau)		$d_g = 0,05$ cm (verre) $u_L = 8,5$ cm/s (eau)	

Les expressions : $f_j(\phi)$, Ψ , J , sont données en ANNEXE G.

On a pris : $\alpha = 1/2$.

ξ	Fonction $q(\xi)$					
	$q(\xi)$ calculée pour					
	$r = 2,4$		$r = 3$		$r = 3,6$	
	$\xi_m = 0,4$	$\xi_m = 0,476$	$\xi_m = 0,4$	$\xi_m = 0,476$	$\xi_m = 0,4$	$\xi_m = 0,476$
0,4	0		0		0	
0,45	0,314		0,358		0,400	
0,476		0		0		0
0,50	0,421		0,488		0,555	
0,55	0,482	0,289	0,569	0,331	0,660	0,371
0,60	0,513	0,345	0,616	0,400	0,727	0,456
0,65	0,520	0,369	0,635	0,435	0,762	0,503
0,70	0,505	0,370	0,626	0,443	0,764	0,520
0,75	0,469	0,351	0,591	0,426	0,733	0,508
0,80	0,413	0,314	0,529	0,387	0,667	0,468
0,85	0,339	0,260	0,440	0,325	0,563	0,398
0,90	0,245	0,190	0,322	0,240	0,418	0,298
0,95	0,132	0,103	0,176	0,132	0,232	0,166
1,0	0	0	0	0	0	0

ANNEXE A

CONDUCTANCE RELATIVE D'UNE SUSPENSION CUBIQUE DE SPHERES

On veut tester la validité des expressions théoriques proposées pour relier la porosité d'une suspension de sphères non conductrices dans un liquide conducteur à la conductance relative C/C_0 de cette suspension.

Pour cela, une sphère isolante (verre soufflé) est suspendue dans une cellule cubique (L3) dont deux faces opposées constituent les électrodes. Plusieurs sphères ont permis de décrire tout l'intervalle de porosité.

Les résultats sont donnés au tableau T6 où ils ont été comparés aux valeurs déduites des formules théoriques ainsi qu'aux valeurs expérimentales interpolées pour des suspensions de cubes qui ont été étudiées par cette méthode (L3).

TABLEAU T6

ϵ porosité	C/C_0 sphères	valeur calculée d'après				C/C_0 cubes
		WIENER	BRUGGEMAN	HIGUCHI	SLAVINSKI	
0,476	0,340	0,377	0,328	0,369	0,326	0,366
0,510	0,394	0,410	0,364	0,402	0,355	0,398
0,550	0,442	0,449	0,408	0,442	0,392	0,438
0,660	0,559	0,564	0,536	0,559	0,505	0,552
0,713	0,618	0,623	0,602	0,619	0,567	0,610
0,792	0,715	0,717	0,705	0,714	0,670	0,704
0,817	0,745	0,748	0,738	0,746	0,705	0,738
0,828	0,758	0,762	0,753	0,760	0,721	0,750
0,865	0,801	0,810	0,804	0,809	0,801	0,804
0,977	0,974	0,966	0,965	0,966	0,956	0,968

La figure 1 donnée au chapitre II traduit les valeurs de ce tableau. Elle montre qu'il y a peu de différence entre la conductance relative pour des sphères et celle pour des cubes à porosité donnée, excepté aux faibles valeurs de la porosité. La courbe de suspension de sphères traverse alors celle des cubes.

On voit que seules les relations de RAYLEIGH-WEINER (expression théorique approchée) et de HIGUCHI sont capables de décrire ces résultats expérimentaux bien qu'elles deviennent en défaut aux faibles porosités. La relation de HIGUCHI qui tient compte de l'influence mutuelle des particules représente mieux les résultats obtenus.

ANNEXE B

PASSAGE DES FLUCTUATIONS DE TENSION AUX FLUCTUATIONS DE CONCENTRATION

1 - Fluctuations de tension - fluctuations de conductance.

Désignons pour simplifier l'écriture par :

$$\begin{aligned} \Delta V : & \text{ l'écart-type des fluctuations } V' \text{ de tension } \Delta V = \left[\overline{(V')^2} \right]^{1/2} \\ \Delta C : & \text{ " " " " } C' \text{ de conductance } \Delta C = \left[\overline{(C')^2} \right]^{1/2} \\ \Delta \phi : & \text{ " " " " } \phi' \text{ de concentration } \Delta \phi = \left[\overline{(\phi')^2} \right]^{1/2} \end{aligned}$$

Il est aisé de passer de ΔV à ΔC puisque comme nous l'avons vu en 1-2 au chapitre 2, la méthode utilisée est telle que :

$$V = \mathfrak{f} \cdot E \cdot r \cdot C \quad (38)$$

où E est la tension d'alimentation de la cellule et r la valeur de la petite résistance placée en série avec la cellule et $\mathfrak{f}$ une constante d'appareillage.

2 - Fluctuations de conductance - fluctuations de tension.

2-1 Exposé du problème

L'expérience nous a conduit à vérifier que la conductance relative C/C_0 d'une suspension cubique de sphères est liée à la concentration $\phi = 1 - \epsilon$ de cette suspension par la relation de RAYLEIGH :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{2(1 - \phi)}{2 + \phi} \quad \text{soit} \quad \phi = \frac{2(1 - C/C_0)}{2 + C/C_0} \quad (39)$$

où C_0 est une constante (conductance du liquide seul)

ϕ est donc une fonction de C seule par la relation (39)

Pour passer des fluctuations de conductance c'est-à-dire de ΔC aux fluctuations de concentration $\Delta \phi$, nous avons différentié (39) d'où :

$$\left| \frac{\Delta \phi}{\phi} \right| = \frac{3X}{(1 - X)(2 + X)} \cdot \left| \frac{\Delta X}{X} \right| \quad (40) \quad \text{avec } X = C/C_0$$

mais a t'on le droit de différentier (39) qui correspond à un état d'équilibre ?

2-2 Discussion

Un problème semblable est posé puis résolu par ROCART (R4) à propos de la diffusion moléculaire de la lumière : il consiste à obtenir les fluctuations de constante diélectrique à partir des fluctuations de densité en utilisant la formule de Lorenz-Lorentz. Il montre que dans cette dernière relation, il existe un terme où la constante

ANNEXE B (suite)

diélectrique n'est pas susceptible de fluctuer parce qu'il représente un effet de polarisation dû à la contribution au point étudié d'un certain nombre d'éléments de volume extérieurs à celui considéré.

Pour répondre à la question posée ci-dessus, nous allons d'abord revoir la démonstration qui conduit à l'établissement de la formule (39).

2-2-1- Etablissement de l'expression (39)

Le problème de la constante diélectrique des mélanges hétérogènes a été étudié par PROST (P2) dans le cas général. Considérons le cas particulier de grains sphériques isolants et soient :

$\vec{E}$ le champ électrique appliqué

ϵ_0 la constante diélectrique de la phase continue

ϵ_1 la constante diélectrique de la phase dispersée que l'on prendra égale à zéro ($\epsilon_1 \ll \epsilon_0$)

ϵ_m la constante diélectrique du mélange que l'on cherche à évaluer.

Le champ moyen de part et d'autre de l'échantillon est :

$$\vec{E} = (1 - \phi) \vec{E}_0 + \phi \vec{E}_1 \quad (40)$$

où : ϕ est la fraction volumique de la phase dispersée

$\vec{E}_0$ est le champ moyen dans la phase continue

$\vec{E}_1$ est le champ moyen dans la phase dispersée

($\vec{E}_0$ et $\vec{E}_1$ ayant mêmes directions que $\vec{E}$)

Le vecteur induction électrique moyen est défini par la relation :

$$\begin{aligned} \epsilon_m \vec{E} &= \epsilon_0 \cdot (1 - \phi) \vec{E}_0 + \epsilon_1 \cdot \phi \vec{E}_1 \\ &= \epsilon_0 \cdot (1 - \phi) \vec{E}_0 \quad \text{puisque } \epsilon_1 = 0 \end{aligned} \quad (41)$$

$$(40) \text{ et } (41) \text{ donnent: } \epsilon_m = \epsilon_0 \cdot (1 - \phi) \cdot \vec{E}_0 / [(1 - \phi) \vec{E}_0 + \phi \vec{E}_1]$$

$$\text{soit : } \frac{\epsilon_m}{\epsilon_0} = \frac{1 - \phi}{(1 - \phi) + \phi \cdot \vec{E}_1 / \vec{E}_0} \quad (42)$$

Dans l'approximation de RAYLEIGH, on obtient le champ local $\vec{E}_1$ en considérant le grain dans un milieu continu de constante diélectrique ϵ_0 où règne à grande distance un champ électrique uniforme $\vec{E}_0$.

La théorie de l'électrostatique donne le champ $\vec{E}_1$ à l'intérieur d'une sphère diélectrique de permittivité ϵ_1

ANNEXE B (suite)

placée dans le milieu de permittivité ϵ_0 où règne le champ $\vec{E}_0$.

$$\vec{E}_1 = \vec{E}_0 + \vec{P}_1 / (3\epsilon_0)$$

$\vec{P}_1$ est le vecteur polarisation, $\vec{P}_1 / (3\epsilon_0)$ le champ électrique dû à cette polarisation (champ dû au doublet qui apparaît lors du dédoublement de la sphère dans la méthode des couches de glissement).

On démontre que : $\vec{P}_1 = -\frac{3}{2} \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E}_0$ ($\epsilon_1 \ll \epsilon_0$)

La polarisation moyenne du mélange de grains est : $\vec{P}_m = \phi \cdot \vec{P}_1$

ainsi : $\phi \vec{E}_1 = \phi \vec{E}_0 - \vec{P}_m / (3\epsilon_0) = \phi \vec{E}_0 + \phi \vec{E}_0 / 2 = 3\vec{E}_0 / 2$

$$\phi \vec{E}_1 / \vec{E}_0 = 3/2 \quad (43)$$

Compte-tenu de (43), (42) est identique à (39). En effet :

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_0} = \frac{2(1 - \phi)}{2 + \phi} \quad (44)$$

Elle diffère de l'équation d'HIGUCHI qui tient compte de l'influence des particules entre elles et qui est :

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_0} = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{K + 2 \cdot \phi}{4 - K}}$$

où $K = \phi/4$ pour des sphères. Si $K = 0$, on retrouve (44)

2-2-2- Conclusion

On peut différencier l'expression (44). En effet, contrairement au phénomène de la diffusion moléculaire de la lumière qui intéresse un grand volume de gaz et qui est rattaché aux fluctuations locales de densité de ce gaz, nous nous intéressons uniquement à un élément de volume de la suspension de sphères. Le champ électrique est appliqué à cet élément de volume seul ; il ne peut y avoir interaction électrique avec les autres parties de l'ensemble où il n'existe aucun champ.

3 - Calcul numérique

gain total d'amplification : $G = 26.10^4$

facteur d'atténuation : $x = 1/3, 2/3, 1$

résistance de faible valeur : $r = 3,35.10^{-2} \Omega$

tension alimentation de la cellule : $E = 575 \text{ mV}$ efficaces

tension lue à l'enregistreur : $V' = Y \cdot V_{\text{eff}}^2$ volt

tension efficace de la fluctuation : V_{eff} volt

(indication voltmètre thermique)

constante d'appareillage : $Y = 4.10^{-5}$ volt⁻¹

ANNEXE B (suite)

d'où la relation :

$$\Delta C = \frac{(V')^{1/2}}{x.G.E.r.Y}$$

$$\Delta C = \frac{3,15.10^{-2}}{x} \cdot \sqrt{V'} \quad (45)$$

qui conduit à $\Delta \phi / \phi$ au moyen de la relation (44).

exemple : $C_0 = 81.10^{-3} \text{ } \Omega$; $V' = 36,92.10^{-4} \text{ volt}$

$C = 60,5.10^{-3} \text{ } \Omega$; $x = 2/3$

$C/C_0 = 0,747$ d'où $\phi = 0,185$

$$\Delta \phi / \phi = \frac{0,815.2,185.10^3 \cdot 3,15.10^{-2} \cdot 6,08.10^{-2}}{3.(0,185).60,5.2/3} = 15,25 \%$$

4 - Calcul d'erreurs

Appelons $Y = \Delta \phi / \phi$ et $X = C/C_0$

L'écart relatif Y est obtenu à partir de la mesure de C , C_0 et V' par la relation suivante :

$$Y = \frac{3.3.15.10}{C_0.x} \cdot \frac{\sqrt{V'}}{(2+X)(1-X)}$$

L'erreur relative sur Y est :

$$\frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\Delta C_0}{C_0} + \frac{1.\Delta V'}{2.V'} + \frac{\Delta X}{2+X} + \frac{\Delta X}{1-X}$$

si on suppose que la constante multiplicative est un nombre rigoureusement exact. Les erreurs commises proviennent des imprécisions de l'évaluation de la tension V' , de C et de C_0 . Ce sont les termes $\Delta Y/Y$ et $\Delta X/(1-X)$ qui sont les plus importants.

On admet comme limite de l'erreur absolue :

2 m Ω sur les conductivités

1 mV sur les tensions V'

Le calcul pour les grains de $d_g = 1070$ microns donne pour deux cas extrêmes : pour $X = 0,66$ $\Delta Y/Y = 15,2 \%$
pour $X = 0,46$ $\Delta Y/Y = 15,3 \%$

La limite supérieure de l'erreur absolue sur Y est par conséquent, en supposant que les autres causes d'incertitude (notamment celle sur la constante) sont inférieures à 5 %, telle que : $\Delta Y/Y < 20 \%$

5 - Remarque - Seule la valeur quadratique moyenne des fluctuations a été mesurée. En effet, des tentatives d'analyse de fréquence de ces fluctuations ont échoué : malgré le gain d'amplification élevé du dispositif, la contribution de chaque fréquence était trop faible pour être mesurable. Le spectre de fréquence ne semble pas posséder de maximum aigu.

APPAREILLAGE ELECTRONIQUE UTILISE DANS

LA MESURE DES FLUCTUATIONS

Nous avons vu au chapitre 2 qu'il était essentiellement constitué des ensembles suivants :

- le générateur de courant
- le conductimètre
- le montage de détection et amplification
- le voltmètre thermique
- les enregistreurs.

Sauf l'ensemble détection-amplification (D.A.) qui a été réalisé au laboratoire, les autres appareils sont des appareils du commerce. Nous ne les décrivons pas.

1 - Le générateur de courant

C'est un générateur (L.E.A. G.M.W.a n° 2718-25) pouvant fournir une tension alternative de fréquence comprise entre 20 Hz et 200 kHz.

2 - Le conductimètre

Cet appareil (TACUSSEL type C.D.7), gradué en conductivités, possède un oscillateur propre délivrant les fréquences 35 - 1000 - 5000 Hz. Une entrée pour générateur extérieur permet de l'alimenter en 10 kHz au moyen du L.E.A.

3 - Le montage de détection et d'amplification (D.A.)

Cet ensemble (figure 42) est constitué d'un amplificateur de tension alternative de fréquence 10 kHz, d'un adaptateur d'impédance suivi d'un détecteur d'amplitude et d'un étage de sortie amplificateur très basses fréquences.

3-1- l'amplificateur alternatif 2N 527, attaqué par l'intermédiaire d'un atténuateur (rapports simples : 0, 1/3, 2/3, 1) permet d'amplifier le signal de fréquence fondamentale 10 kHz, recueilli aux bornes de la résistance de faible valeur en série avec la cellule. Ce signal est modulé en amplitude.

3-2- l'étage adaptateur 2N 525 à charge dans l'émetteur permet d'attaquer le détecteur en basse impédance.

3-3- le détecteur d'amplitude (type série) est constitué d'une diode à cristal OA 79 et d'un filtre résistance-capacité en parallèle (2,7 k Ω ; 47 μ F) pour éliminer le 10 000 Hz. Il restitue l'enveloppe de ce signal 10 kHz.

ANNEXE C (suite)

Un courant continu de repos permet de travailler dans la partie linéaire de la diode.

3-4- Le signal ainsi détecté est alors amplifié par une pentode DAF 96 dont le circuit de liaison est particulièrement soigné pour permettre l'amplification des très basses fréquences (1 Hz) et dont on a volontairement coupé l'amplification des fréquences élevées en découplant la charge anodique au moyen d'un condensateur de 3,3 μ F.

3-5- Caractéristiques générales

L'impédance d'entrée est $Z_e = 10^{-2} \Omega$; celle de sortie est l'impédance d'entrée de l'analyseur harmonique et elle vaut $Z_s = 2,2 M\Omega$. La courbe de réponse en tension de cet ensemble est donnée par la figure 43. Elle a été établie en appliquant à l'entrée un signal de fréquence 10 kHz, modulé en amplitude par une tension constante de 1 mV (crête à crête). On constate que l'appareil laisse passer sans affaiblissement toutes les fréquences comprises entre 1 Hz et 30 Hz. Un signal de fréquence 80 Hz est transmis avec un affaiblissement de 3 décibels.

Le gain en tension de D.A. est $g_{DA} = 2600$

4 - Amplificateur supplémentaire

L'analyseur harmonique qui suit l'ensemble A n'a pas été précisé sur le schéma général car il a été en réalité utilisé comme amplificateur. C'est un amplificateur (TACUSSEL type A.S.1) qui permet d'amplifier d'une manière sélective ou non, toute fréquence comprise entre 1 Hz et 10 kHz avec un gain voisin de 100. Il n'a pas été utilisé de manière sélective.

Par conséquent, le gain total d'amplification est

$$G = g_{DA} \cdot 100$$

$$G = 26 \cdot 10^4$$

5 - Le voltmètre thermique TACUSSEL type V.T.1 à thermocouples mesure une tension de valeur efficace comprise entre 2 et 10 volts (résistance d'entrée 2000 Ω).

6 - Les enregistreurs

En raison du caractère aléatoire du phénomène, la tension prise sans perturbations aux bornes du cadre du voltmètre est dirigée vers un enregistreur LECI utilisé en millivoltmètre.

L'enregistreur oscillographique (C.E.C. type 5-124) à déroulement rapide permet l'enregistrement direct des fluctuations.

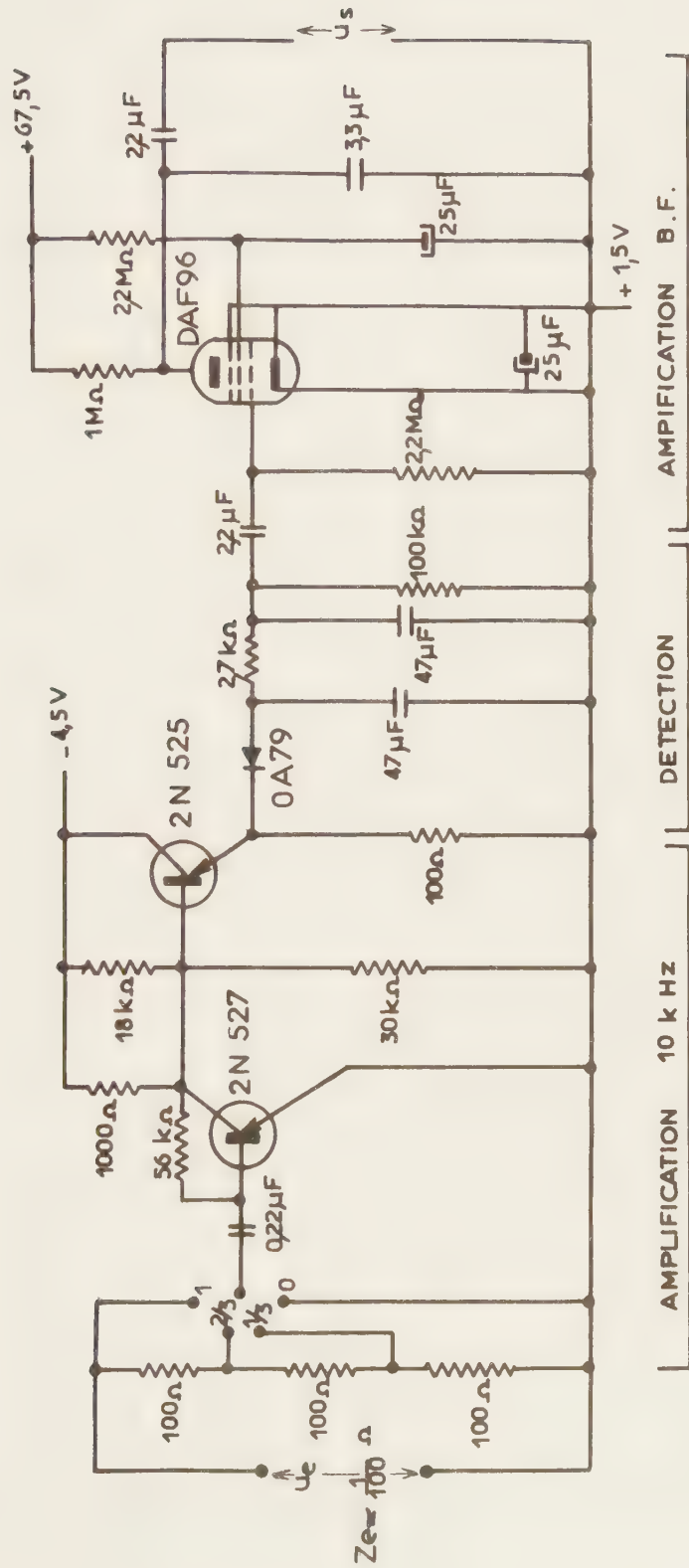


Figure 42

SCHEMA ELECTRONIQUE de L'ENSEMBLE DETECTION AMPLIFICATION

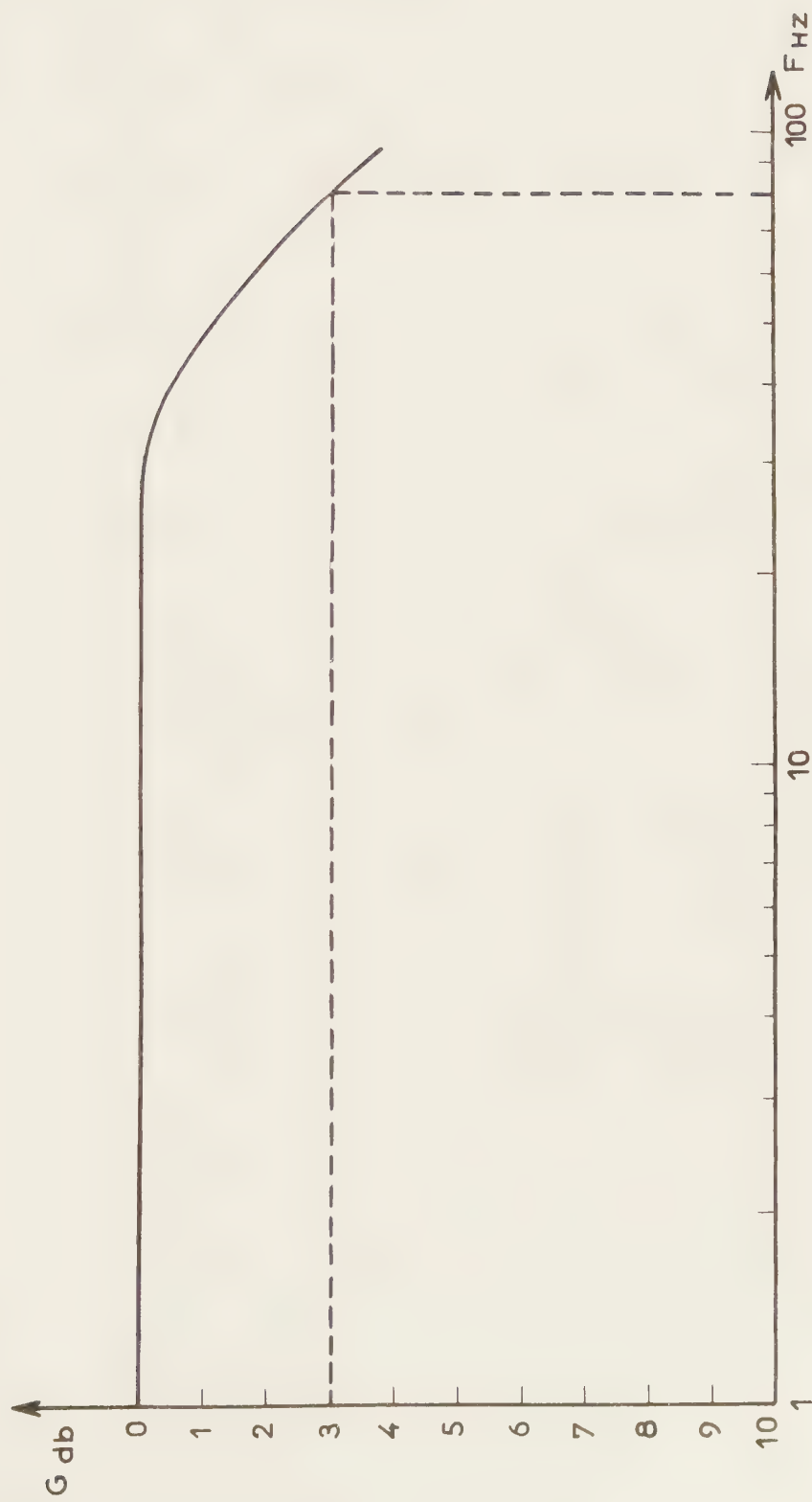


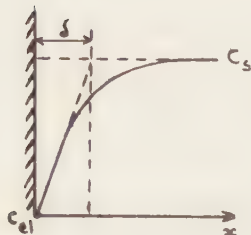
Figure 43

REPOSE en TENSION de L'ENSEMBLE DETECTION - AMPLIFICATION
en FONCTION de la FREQUENCE

ANNEXE D

1 - Transfert électrolytique des ions.

D'une manière générale, le transport des ions a lieu suivant trois mécanismes : diffusion, migration et convection. Considérons la réaction d'un cation X^+ à la cathode :



Le flux spécifique d'ions X^+ vers la cathode est :

$$\varphi = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - C^+ u^+ \frac{\partial P}{\partial x} - u \cdot C^+$$

où D est le coefficient de diffusion de X^+ , u^+ sa mobilité, P le potentiel dans la direction x normale à la surface, u la vitesse moyenne du mouvement du fluide dans la direction du transfert, et C^+ la concentration de l'ion X^+ .

Il y a turbulence du fluide : on traite alors le problème du transfert de la matière dans les zones turbulente, transitoire, laminaire comme un seul problème de diffusion dans une zone laminaire augmentée en épaisseur.

On écrit donc : $\varphi = -(C_s - C_{el}) \cdot D / \delta - C^+ \cdot u^+ \cdot \frac{\partial P}{\partial x}$

où δ désigne l'épaisseur de la couche de diffusion, et C_s , C_{el} sont respectivement les concentrations au sein de la solution et au voisinage de l'électrode.

D'autre part, le flux ionique vers l'électrode est, par unité de surface $\varphi = \frac{i}{n \cdot F}$ où F désigne le nombre de Faraday et n le nombre d'électrons mis en jeu par ion réagissant.

Il y a égalité de ces deux flux et par conséquent :

$$\frac{i}{n \cdot F} = -\frac{D}{\delta} (C_s - C_{el}) - C^+ u^+ \frac{\partial P}{\partial x}$$

2 - Transfert en présence d'un électrolyte indifférent.

La présence d'ions en concentration excédentaire et de grande mobilité par rapport à X^+ rend négligeable la quantité des ions X^+ transportés par migration. Les ions de cet électrolyte ne réagissent pas aux électrodes ; ils ont seulement pour rôle d'assurer la migration des ions afin de conserver l'électroneutralité de la solution au voisinage des électrodes. Il n'y a par conséquent pas de gradient de potentiel au voisinage de l'électrode et on peut écrire $\frac{\partial P}{\partial x} = 0$

$$\text{il reste : } i / (n \cdot F) = (C_s - C_{el}) \cdot D / \delta$$

$$\text{soit : } i = (C_s - C_{el}) D \cdot n \cdot F / \delta = k \cdot n \cdot F \cdot (C_s - C_{el})$$

où $k = D / \delta$ est le coefficient de transfert de matière.

ANNEXE D (suite)

Lorsque la densité de courant i croît, la valeur de C_{e1} décroît et tend vers zéro. Il en résulte que la densité de courant tend vers une valeur limite i_L , dite courant de diffusion

$$i_L = k.n.F.C_s \quad \text{d'où} \quad k = i_L / (n.F.C_s)$$

3 - Surtension de concentration - courant de diffusion limite.

Si la vitesse du processus d'électrode est conditionnée uniquement par la diffusion, le potentiel de la cathode E_{irr} pour une densité de courant i est à peu près identique à celui d'une électrode plongeant dans une solution de concentration cationique C_{e1} dans le cas de la réversibilité, soit :

$$E_{irr} = E_0 + \frac{R.T}{n.F} \text{Log } a_{e1}$$

en l'absence de passage du courant, il a pour valeur :

$$E_{rev} = E_0 + \frac{R.T}{n.F} \text{Log } a_s$$

La surtension de concentration $\eta_c = E_{irr} - E_{rev}$ vaut par conséquent :

$$\eta_c = \frac{R.T}{n.F} \text{Log}(a_{e1} / a_s)$$

où a_{e1} et a_s sont les activités cationiques, respectivement au contact de l'électrode et dans la solution. Si nous introduisons les coefficients d'activités :

$$\eta_c = \frac{R.T}{n.F} \text{Log} [C_{e1} \cdot \gamma_{e1} / (C_s \cdot \gamma_s)]$$

qui se ramène à $\eta_c = \frac{R.T}{n.F} \text{Log} [C_{e1} / C_s]$ en présence d'un électrolyte étranger en excès, parce qu'on peut considérer que $\gamma_s = \gamma_{e1}$

Compte tenu que : $i = k.n.F.(C_s - C_{e1})$

$$\text{il vient : } \eta_c = \frac{R.T}{n.F} \text{Log} \frac{k.n.F.C_s - i}{k.n.F.C_s} = \frac{R.T}{n.F} \text{Log} [1 - i/i_L]$$

dont la valeur est négative.

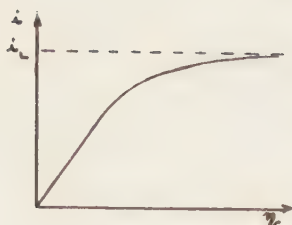
$$\text{En valeur absolue : } |\eta_c| = \frac{R.T}{n.F} \text{Log} [i_L / (i_L - i)]$$

Si les densités de courant sont faibles, la surtension varie linéairement en fonction de la densité de courant.

On peut en effet écrire que $i_L / (i_L - i) \approx 1 + i/i_L$

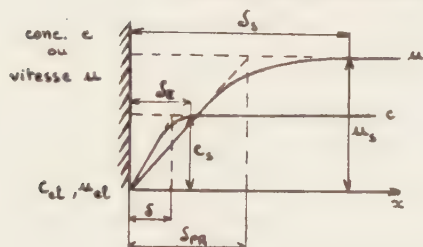
$$\text{donc : } |\eta_c| = \frac{R.T}{n.F} \cdot (i/i_L)$$

ANNEXE D (suite)



La courbe a donc l'aspect général ci-contre. En théorie, la surtension η_c deviendrait infinie quand la densité de courant atteint la valeur limite. En fait il n'en est jamais ainsi car la tension augmentant, un autre cation présent dans la solution commence à son tour à se décharger, ne serait-ce que l'ion H^+ dans le cas des solutions aqueuses.

4 - Couche de diffusion et couche limite hydrodynamique



Couches limites hydrodynamique et de concentration à l'interface électrode-solution

La couche limite d'épaisseur δ est communément confondue avec l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst. Cette dernière est en réalité plus petite que l'épaisseur réelle δ_c qui correspond à la distance à partir de laquelle la concentration devient égale à la concentration C_s au sein de la solution.

La couche limite hydrodynamique, qui représente le gradient de la vitesse u , a une épaisseur appelée "épaisseur de la couche limite de Prandtl", δ_{PR} qui est obtenue par extrapolation asymptotique, comme δ . Cette épaisseur δ_{PR} , qui elle-même est plus petite que l'épaisseur vraie δ_s , est généralement plus grande que δ et, dans des conditions d'écoulement turbulent on a : $\delta_{PR}/\delta = (S_c)^{1/3}$

où S_c est le nombre de Schmidt qui représente le rapport de la viscosité cinématique au coefficient de diffusion des espèces réagissantes.

Dans notre cas particulier, $S_c^{1/3} = 10,7$ et par conséquent, $\delta_{PR} \approx 10. \delta$. La couche limite hydrodynamique est dix fois plus épaisse que la couche limite de concentration.

ANNEXE E

RELATION ENTRE COURANT LIMITE ET CONCENTRATION

On veut vérifier la validité de la relation :

$$i_L = k.n.F.C_s$$

c'est-à-dire la proportionnalité entre la densité de courant limite et la concentration de la solution en ferricyanure de potassium, dans le cas de notre système de mesure.

Dispositif expérimental :

Les essais ont été réalisés dans un b cher, d'une part en milieu immobile et d'autre part en milieu agit  mécaniquement. La température du liquide était de 20,7 C.

On a fait varier la concentration molaire de la solution en ferro et ferricyanure de potassium.

Résultats :

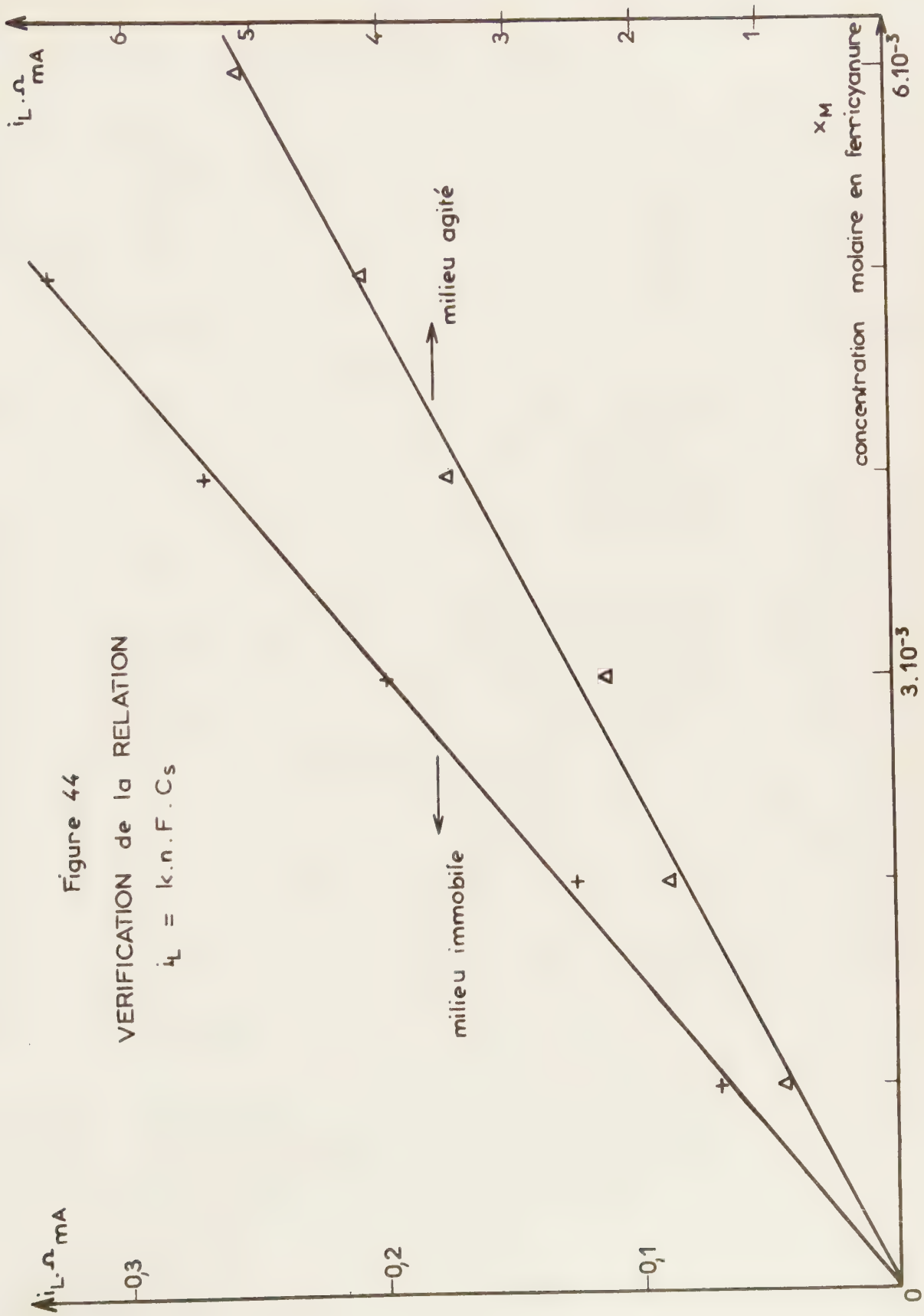
Le tableau suivant indique les valeurs de $i_L = i_L \cdot \Omega$ obtenues (Ω est la surface de l'électrode)

concentration x mole/litre	courant limite $i_L \cdot \Omega$ (mA)	
	milieu immobile	milieu agit�
0	0	0
0,001	0,07	0,9
0,002	0,125	1,78
0,003	0,2	2,25
0,004	0,27	3,5
0,005	0,33	4,15
0,006		5,1

La valeur $x = 0$ correspond à l'électrolyse de l'électrolyte support seul. Dans ce cas il n'y a pas de courant mesurable. Par conséquent le courant $i_L \cdot \Omega$ mesuré lorsque $x > 0$ est dû au système oxydo-réducteur.

Vérification de la proportionnalité :

On a tracé figure 44 les variations de $i_L \cdot \Omega$ en fonction de la concentration en ferricyanure. On constate qu'il y a variation linéaire dans tout le domaine de concentration considéré et dans les deux cas envisagés. Ces droites passent par l'origine ($x = 0$, $i_L = 0$).



ECHANTILLONNAGE DES FLUCTUATIONS

On peut enregistrer les fluctuations de tension sur une bande de papier (enregistreur oscillographique) et faire sur cet enregistrement un échantillonnage manuel. Il consiste, dans un intervalle de temps fixé (1 minute), à compter le nombre de pics dont le sommet est compris dans une certaine classe, c'est-à-dire le nombre de déviations du spot dont l'amplitude est comprise entre V et $V + dV$.

Résultats :

Plusieurs échantillonnages ont été faits pour diverses vitesses de fluidisation. Les figures 45 et 46 représentent deux courbes de distribution ; on voit qu'elles sont d'allure gaussienne. Sur papier à l'échelle de Gauss comme l'indique la figure 47 où ont été reportés les résultats de la figure 46 nous obtenons une droite. La distribution observée est assimilable à une loi normale, ce que ne contredit pas un test du χ^2 .

La droite de Henry nous permet de calculer l'écart-type de la distribution. Dans le tableau suivant, nous donnons les écarts-types obtenus par intégration de la valeur indiquée par le voltmètre thermique et les valeurs correspondantes des écarts-types déduites des droites de Henry.

échantillonnage sur papier	voltmètre thermique
7,2 volts	6,84 volts
6 "	6,5 "
9,3 "	8,6 "

L'accord entre les deux déterminations de l'écart-type est assez bon d'autant plus que le premier est déterminé sur une population cinq fois plus petite que la seconde. Les écarts relatifs sont inférieurs à 10 %.

Conclusion :

Ces échantillonnages nous ont permis de montrer que les fluctuations de tension c'est-à-dire de conductance, sont distribuées normalement. Leur distribution ne dépend donc que de deux paramètres (moyenne et écart-type). La détermination expérimentale des deux premiers moments de la distribution permettra de définir entièrement celle-ci.

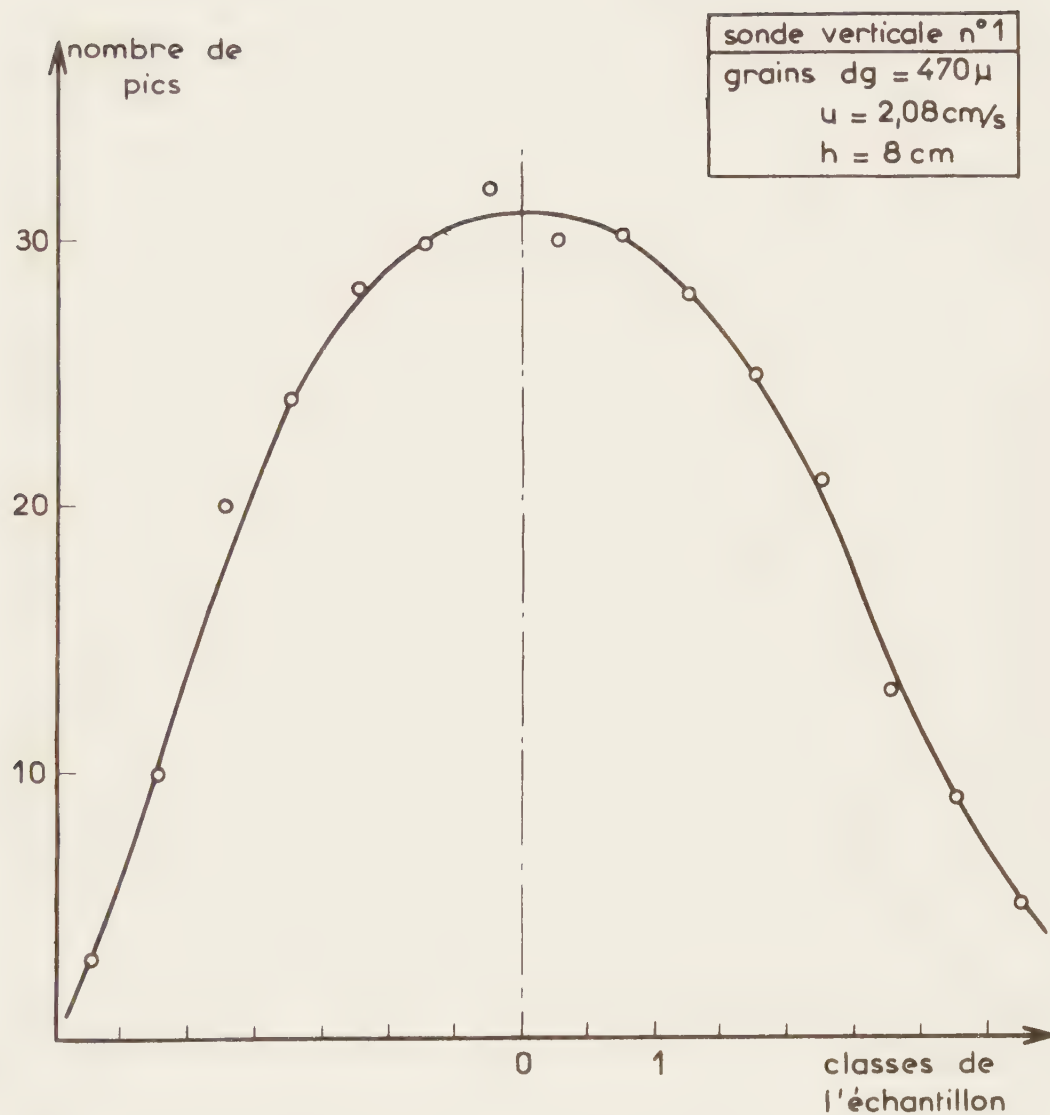


Figure 45

DISTRIBUTION de L'AMPLITUDE des FLUCTUATIONS

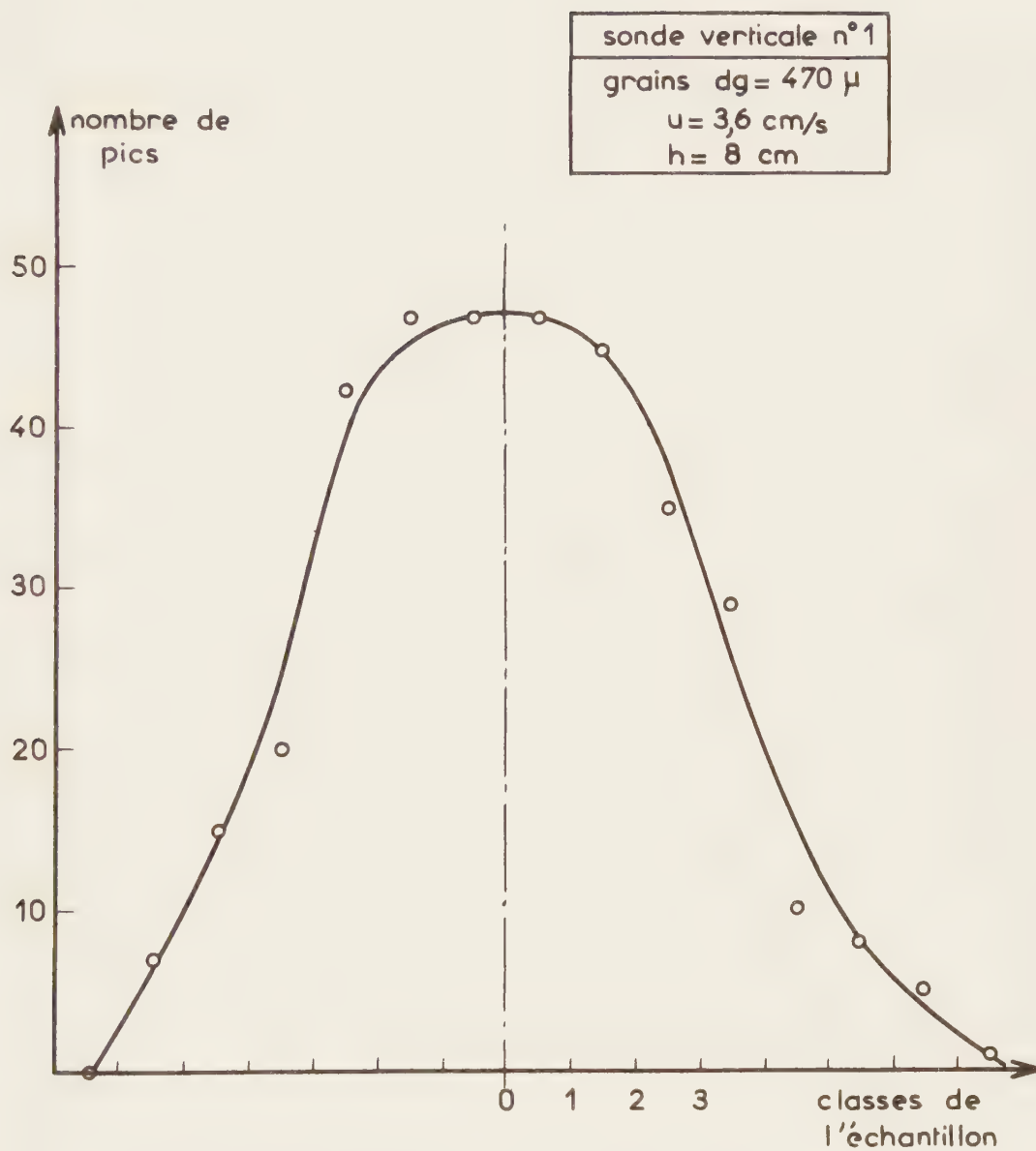
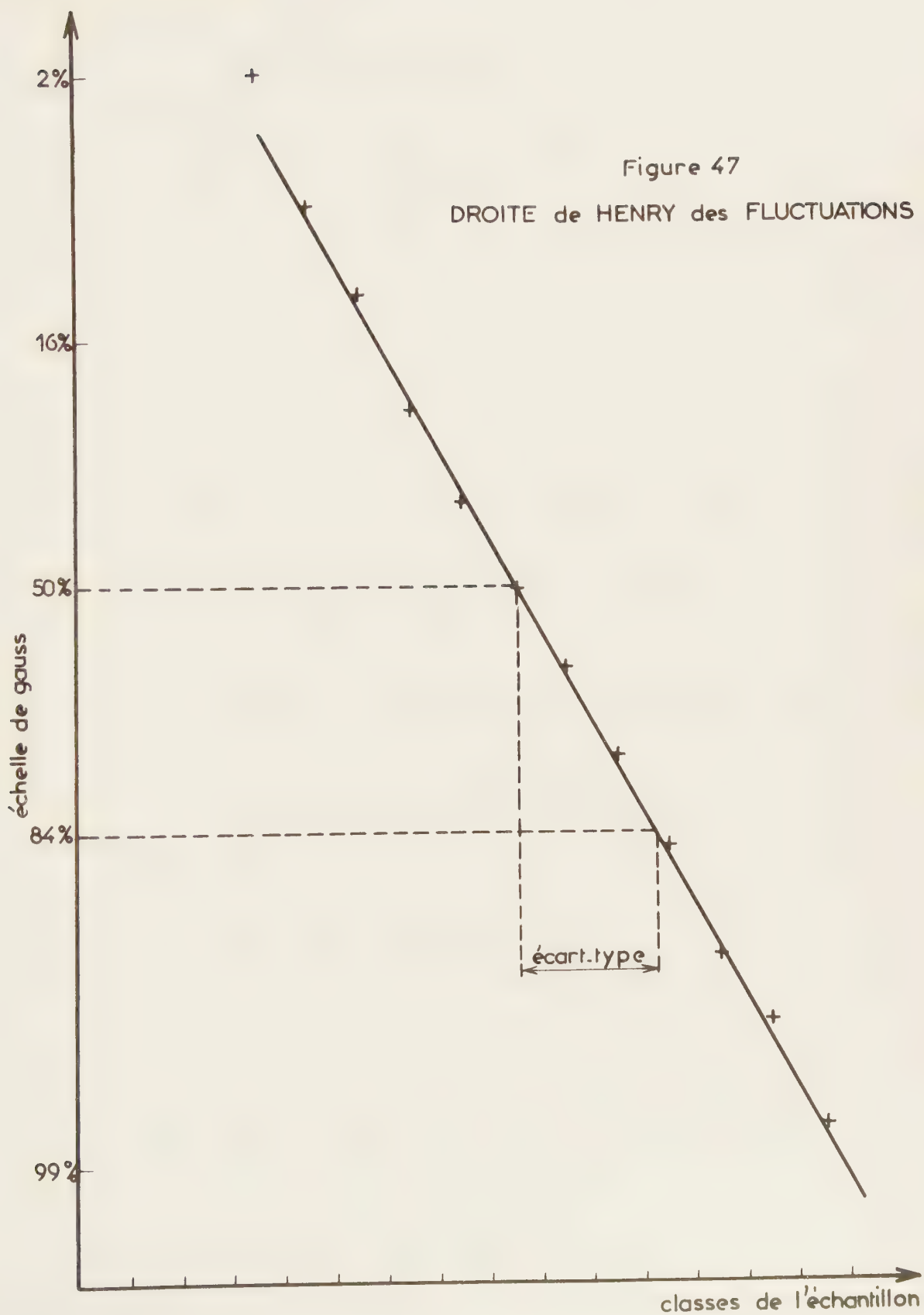


Figure 46

DISTRIBUTION de L'AMPLITUDE des FLUCTUATIONS



ANNEXE G

Etablissement de l'expression (18)

En prenant la valeur moyenne de (17) sur la durée τ de la période d'oscillation, il vient :

$$\begin{aligned} (\rho_s - \rho_f) \cdot g &= \frac{3}{4} \cdot \frac{\rho_f}{d_g} \left[\overline{(u \cdot \varphi - v_z)^2} \cdot C \right] \\ &= \frac{3 \cdot \rho_f}{4 \cdot d_g} \cdot \overline{u \cdot C \cdot \varphi^2} \end{aligned}$$

si v_z est négligeable devant $u \cdot \varphi$.

Pour $t = \bar{t}$, φ et C ont respectivement pour valeurs φ_0 et C_0 .

Si $\overline{C \cdot \varphi^2} \neq C_0 \cdot \varphi_0^2$ il vient :

$$(\rho_s - \rho_f) \cdot g \simeq \frac{3 \cdot \rho_f}{4 \cdot d_g} \cdot u^2 \cdot C_0 \cdot \varphi_0^2$$

avec $\overline{C \cdot \varphi^2} = \left[C \cdot \varphi^2 \right]_{t=\bar{t}} = C_0 \cdot \varphi_0^2$

L'expression (17) devient donc :

$$\frac{dv_z}{dt} = A_1 \cdot u^2 \left[C \cdot \varphi^2 - (C \cdot \varphi^2)_{t=\bar{t}} \right] - B_1 \cdot \frac{u}{\bar{t}} \cdot \frac{d\bar{t}}{dt} \quad (17')$$

où A_1 et B_1 sont des constantes définies par les relations :

$$A_1 = \frac{3 \cdot \rho_f}{4 \cdot (\rho_s + \alpha \cdot \rho_f) \cdot d_g}$$

$$B_1 = \frac{\alpha \cdot \rho_f}{(\rho_s + \alpha \cdot \rho_f)}$$

Appliquons la formule d'Young à la fonction $(C \cdot \varphi^2)$

en négligeant les dérivées d'ordre supérieur à 1 :

$$C \cdot \varphi^2 - (C \cdot \varphi^2)_{t=\bar{t}} = (\bar{t} - \bar{t}) \cdot \left[\frac{d(C \cdot \varphi^2)}{d\bar{t}} \right]_{t=\bar{t}}$$

En portant cette dernière relation dans (17'), on obtient (18).

Etablissement des expressions (24) et (25).

Les relations (20) et (22) permettent d'écrire :

$$(u^j - u_m^j) \cdot \frac{1}{u} \cdot u \cdot \Psi \cdot \sigma_\varepsilon$$

$$\text{soit : } \sigma_\varepsilon = \Gamma_2 \cdot \frac{1}{u} \cdot (u^j - u_m^j)^{1/2} \cdot \Psi^{-1} = \Gamma_3 \cdot \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} \right)^{1/2} \right]^{1/2} \cdot \varepsilon^{(j/2 - 1)r} \cdot \Psi^{-1}$$

où Γ_3 est une constante. Cette égalité conduit à (24) car $\Delta\phi/\phi = \sigma_\varepsilon/(1-\varepsilon)$

$$\text{Puisque } \mathcal{L} = \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} (1 - \varepsilon)^{-1/3} \cdot \frac{d_g}{2}$$

$$\text{et } C \cdot \varphi^2 = 18,5 \cdot \left[\frac{u \cdot d_g \cdot \rho_f}{\gamma} \right]^{0,6} \cdot \bar{t}^{-2}$$

qui, avec (23) s'écrit $C \cdot \varphi^2 = \Gamma_4 \cdot (\bar{t})^{-2} = 0,6 \cdot r$

ANNEXE G (suite)

$$\text{où } \Gamma_h = 18,5 \cdot \left[\frac{u_L \cdot d_g \cdot \rho_f}{\mu} \right]^{-0,6} \quad \text{est une cons-}$$

tante pour un matériau et un fluide donné.

$$\text{On déduit : } \frac{2}{d_g} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon, \bar{\varepsilon}} = \frac{1}{3} \left(\frac{4 \cdot \pi}{3} \right)^{1/3} (1 - \varepsilon)^{-4/3}$$

$$\frac{\partial (C \cdot \varphi^2)}{\partial \varepsilon} = (-2 - 0,6 \cdot x) \cdot \Gamma_h \cdot (\varepsilon)^{-3 - 0,6 \cdot x}$$

En toute rigueur (voir référence R14), Ψ est de la forme :

$$\Psi = \frac{\alpha \cdot \rho_f}{2 \cdot \varepsilon^2 (\rho_s + \alpha \cdot \rho_f)} \left[-1 + \sqrt{1 + J} \right]$$

$$\text{où } J = 4 \cdot \frac{\varepsilon^4}{\alpha^2} \cdot \frac{\rho_s + \alpha \cdot \rho_f}{\rho_f} \cdot \left| \left[\frac{\partial (C \cdot \varphi^2)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon, \bar{\varepsilon}} \right| \cdot \frac{2}{d_g} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon, \bar{\varepsilon}}$$

mais le calcul de J montre qu'il est très grand devant 1, ce qui justifie la forme de l'expression (21).

On peut écrire :

$$\Delta \phi / \phi = K_j \cdot f_j(\phi) \quad (25)$$

$$\text{en posant : } f_j(\phi) = \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} \right)^{2/3} \right]^{1/2} \cdot \varepsilon^{(4/3 - 1/2)} \cdot (1 - \varepsilon)^{-4} \cdot \Psi^{-4}$$

et $K_j = \Gamma_h$

Calculs effectués à l'aide de ces expressions

La fonction $f_j(\phi)$ a été calculée (voir résultats dans le tableau correspondant) pour les matériaux utilisés par KRAMERS c'est-à-dire pour des billes de verre de diamètres $d_g = 0,1$ cm et $d_g = 0,05$ cm fluidisées par l'eau. On fait l'hypothèse $\varepsilon_m = 0,476$ et on a choisi $\mu = 10^{-2}$ poise, $\rho_f = 1 \text{ g/cm}^3$.

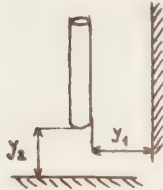
ANNEXE H

DETERMINATION DU VOLUME V EXPLORÉ PAR LES LIGNES DE COURANT

Pour connaître V, nous avons déterminé la distance y à partir de laquelle le voisinage d'une paroi isolante modifie la valeur de la conductance électrique en perturbant les lignes de courant. Cette distance y a été recherchée ainsi dans plusieurs directions autour de l'électrode. Et on trouve que :

$$y_1 \approx 1,5 \text{ cm}$$

$$y_2 \approx 1 \text{ cm}$$



quelle que soit la sonde choisie parmi celles qui figurent au tableau T2.

Ces déterminations nous ont amenés à assimiler le

volume V au cylindre elliptique ci-contre de hauteur $L + 2y_2$ et de section $S = \pi \cdot a \cdot b$, surface de l'ellipse ayant pour demi-axes :

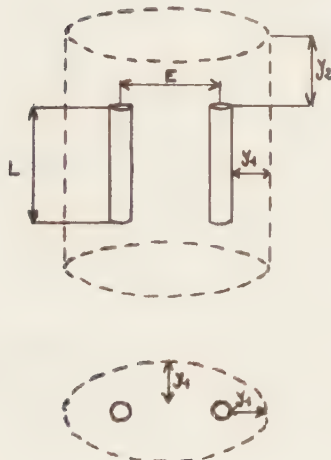
$$\begin{cases} a = E/2 + d_e/2 + y_1 \\ b = d_e/2 + y_1 \end{cases}$$

Pour la sonde verticale n° 1, ($d_e = 0,5 \text{ cm}$

$L = 2 \text{ cm}$; $E = 1,5 \text{ cm}$), on trouverait

que :

$$V = S \cdot (L + 2y_2) = 55 \text{ cm}^3$$



Pour la sonde verticale n° 2, seul d_e a été changé et vaut $0,3 \text{ cm}$ au lieu de $0,5 \text{ cm}$; on trouverait par un calcul analogue au précédent que $V = 49,8 \text{ cm}^3$.

Pour chaque cellule de la sonde cubique constituée de deux électrodes parallèles appartenant à une même face du cube, on trouverait (avec $L = 1,5 \text{ cm}$; $d_e = 0,3 \text{ cm}$) que $V = 43,5 \text{ cm}^3$.

C'est pourquoi, comme nous l'avons indiqué au tableau T2, nous avons considéré que pour les sondes employées, le volume V pour chacune d'entre elles était le même et de l'ordre de 50 cm^3 .

BIBLIOGRAPHIE

- (A1) ANDRIEU R. - Thèse . Nancy (1956)
- (A2) ANGELINO H. et CHARZAT C. - Génie Chimique, 1966, 95,
1025.
- (B1) BAILIE R.C., FAN L.T. et STEWART J.J. - Ind. Eng. Chem.,
1961, 53, 567.
- (B2) BAKKER P.J. et HEERTJES P.M. - Brit. Chem. Eng., 1959,
4, 524.
- (B3) BAKKER P.J. et HEERTJES P.M. - Chem. Eng. Sci., 1960,
12, 260.
- (B4) BARTHOLOMEW R.N. et CASSAGRANDE R.M., Ind. Eng., Chem.,
1958, 3, 240.
- (B5) BASKAKOV A.P. - Int. Chem. Eng., 1964, 4, 320.
- (B6) BAUMGARTEN P.K. et PIGFORD R.L. - A.I. Ch. E. Journal,
1960, 6, 115
- (B7) BORLAI O., BLICKLE T. et FERENCZY Z., Génie Chimique,
1965, 93, 103.
- (B8) BOTTERILL J.S.M. - Brit. Chem. Eng., 1965, 10, 26.
- (B9) BOTTERILL J.S.M. et BLOORE P.D. - Can. J. of. chem. Eng.,
1963, 4, 111.
- (B10) BROTZ - Chemie Ing. Techn., 1952, 2, 60.
- (B11) BRUINZEEL C., REMAN G.H. et VAN DER LAAN E.T. -
"Third congress of the European Federation of Chemical
Engineering - The interaction between fluids and par-
ticles". Londres - 1962, B 7.
- (C1) CAIRNS E.J. et PRAUSNITZ J.M. - A.I. Ch. E. Journal, 1960,
6, 554.
- (C2) " id. " - A.I. Ch. E. Journal, 1960,
6, 400
- (C3) CHARPENTIER J.C. et LE GOFF P. - à paraître
- (D1) DANKWERTS P.V. - Ind. Eng. Chem., 1951, 43, 1460.
- (D2) DAVIDSON J.F. et HARRISON D. - "Fluidized Particles"
Cambridge University Press, 1963.

- (D3) DOBRY R. et FIN R.K. - Ind. Eng. Chem., 1956, 48, 1540.
- (D4) DOICHEV K. - Khim. i Industriya, 1963, n° 1.
- (D5) " id. " - Int. Chem. Eng., 1964, 4, 192.
- (D6) DOTSON J.M. - A.I. Ch. E. Journal, 1959, 5, 169
- (D7) DOW W.M. et JAKOB M. - Chem. Eng. Progr., 1951, 47, 637.
- (F1) FAN L.T., LEE C.J. et BAILIE R.C. - A.I. Ch. E. Journal,
1962, 8, 239.
- (F2) FURUKAWA J. et OHMAE T. - Ind. Chem. of Japan, 1951, 54,
798
- (F3) " id. " - Ind. Eng. Chem., 1958, 50, 521.
- (G1) GEL'PERIN N.I. et AINSHTEIN V.G. - Khim. Prom. 1961, 11,
750.
- (G2) " id. " - Int. Chem. Eng., 1964, 4, 239.
- (G3) GERALD C.F. - Chem. Eng. Progr., 1951, 47, 483.
- (G4) GOLDSCHMIDT D. - Thèse Nancy 1965.
- (G5) " id. " et LE GOFF P. - Chem. Eng. Sci., 1963,
18, 805.
- (G6) GORSHTJEV A.E. et SOROKO V.E. - Khim. i Khim. Technol.
1964, 7, 137.
- (G7) GRASSMAN P., IBL N. et TRUB J. - Chem. Ing. Techn.,
1961, 8, 529
- (G8) GREK F.Z. et KISEL'NIKOV V.N. - Int. Chem. Eng.,
1964, 4, 263.
- (G9) GROHSE E.W. - A.I. Ch. E. Journal, 1955, 1, 358.
- (H1) HABIB O. - C.R. des Journées de l'Association Française
de Fluidisation (8 Mars 1961), p. 37.
- (H2) HANRATTY T.J., LATINEN G. et WILHELM R.H. - A.I. Ch. E.,
Journal, 1956, 2, 372.
- (H3) HARRISON D., DAVIDSON J.F. et DE KOCK J.W. -
Trans. Inst. Chem. Engrs., 1961, 39, 202.
- (H4) HAYAKAWA T., GRAHAM W. et OSBERG G.L. - can. J. of
Chem. Eng., 1964, 42, 99.

- (H5) HIGUCHI W.I. - J. Phys. Chem., 1958, 62, 649.
- (H6) HOUGHTON G. - Ind. and Eng. Chem. Fundamentals, 1966, 5,
153.
- (J1) JACKSON M.A. - Trans. Instn. Chem. Engrs, 1963, 41, 13.
- (J2) JAGANNADHARAJU G.J.V. et VENKATA RAO C. - Indian Journ.
Technol. 1965, 3, 201.
- (J3) JAGANNADHARAJU G.J.V., KRISHNA M.S. et VENKATA RAO C. -
article présenté au Symposium de Fluidisation, Kharagpur,
(janvier 1964) - sous presse.
- (J4) JOHNSON H.S. - Can. J. of Chem. Eng, 1961, 39, 145.
- (J5) JOTTRAND R. et GRUNCHARD F. - "Third congress of the
European Federation of Chemical Engineering. - The inter-
action between fluids and particles" - Londres, 1962,
B.74.
- (J6) JOTTRAND R. - Chem. Eng. Sci., 1954, 3, 12.
- (K1) KADA H. et HANRATTY T.J. - A.I. Ch. E.Journal, 1960, 6,
624.
- (K2) KOLTHOFF I.M. et LINGANE J.J., "Polarography", Interscience
Publishers, New York, 1952.
- (K3) KRAMERS H., WESTERMAN M.D., DE GROOT J.M. et DUPONT F.A.A.
"Third congress of the European Federation of Chemical
Engineering. The interaction between fluids and par-
ticles", Londres, 1962, B 1.
- (K4) KRISHNA M.S., JAGANNADHA RAJU G.J.V. et VENKATA RAO C.,
Indian Journ. Technol., 1966, 4, 8.
- (L1) LAMNEAU K.P. - Trans. Inst. Chem. Engrs, 1960, 38, 125.
- (L2) LE BOUFFANT L. - C.R. des Journées de l'Association Fran-
çaise de Fluidisation (11 Juin 1956), p. 47.
- (L3) LE GOFF P. et PROST C. - Génie Chimique, 1966, 95, 1.
- (L4) LEMLICH R. et CALDAS I. - A.I. Ch. E.Journal, 1958, 4,
376.
- (L5) LEVA M. et GRUMMER M. - Chem. Eng. Progr., 1952, 48, 307.
- (L6) LEVICH V.G. - "Physicochemical Hydrodynamics"
Prentice Hall, Inc - 1962.

- (L7) LIN C.S., DENTON E.B., GASKILL H.S. et PUTNAM G.L. -
Ind. Eng. Chem., 1951, 43, 2136.
- (M1) MARTIN J. et ANDRIEU R. - C.R. des Journées de l'Association
Française de Fluidisation (11 Juin 1956), p.59.
- (M2) MASSIMILLA L. et WESTWATER J.W. - A.I. Ch. E.Journal,
1960, 6, 134.
- (M3) MATHESON G.L., HERBST W.A. et HOLT P.H. - Ind. and Eng.
Chem. 1949, 41, 1099.
- (M4) MAY W.G. - Chem. Eng. Progr., 1959, 55, 49.
- (M5) MICKLEY H.S. et FAIRBANKS D. - A.I. Ch. E.Journal,
1955, 1, 374.
- (M6) MINART P. - C.R. des Journées de l'Association Française
de Fluidisation (8 Mars 1961).
- (M7) MORSE R.D. et BALLOU C.O. - Chem. Eng. Progr.,
1951, 47, 199.
- (M8) MURRAY J.D. - J. Fluid Mech., 1965, 21, 465.
- (M9) MUSIL L. et STEIDL H. - Génie Chimique, 1965, 93, 161.
- (N1) NEUZIL L. - Collection Czechoslov. Chem. Commun.,
1964, 29, 571.
- (P1) PIGFORD R.L. et BARON T. - Ind. and. Eng. Chem.
Fundamentals, 1965, 4, 81.
- (P2) PROST C. - Thèse, Nancy, 1965.
- (R1) RASEEV S.D. - Studii si cercetari chimie, Acad. R.P.R.,
1957, 5, 569.
- (R2) RAYLEIGH - Phil. Mag., 1892, 34, 481.
- (R3) REBOUX P. - C.R. des Journées de l'Association Française
de Fluidisation (11 Juin 1956) p. 53.
- (R4) REBOUX P. - "Phénomènes de Fluidisation". Association
Française de Fluidisation. Paris. 1954.
- (R5) REED A.K. et GOLDBERGER W.M. - Chem. Eng. Progr.
Symposium Series, 1966, n° 67, vol 62, 71.
- (R6) REIS - J. Association des Techniciens du Pétrole,
1949, pp 3-44.

- (R7) REUTER H. - Chemie Ing. Techn., 1963, 35, 98.
- (R8) RICHARDSON J.F. et MITSON A.E. - Trans. Instrn. Chem.
Engrs, 1958, 36, 270.
- (R9) RICHARDSON J.F. et SMITH J.W. - Trans. Instrn. Chem.
Engrs, 1962, 40, 13.
- (R10) RIETEMA K. - Proceedings of the Symposium on the Inter-
action between fluids and particles. Londres 20 - 22
Juin 1962, page 275.
- (R11) ROCARD Y. - "Thermodynamique" - MASSON et Cie - Paris.
- (R12) ROMERO J.B. et JOHANSON L.N. - Chem. Eng. Progr. Sympo-
sium Series, 1962, n° 38, vol 58, 28.
- (R13) RUCKENSTEIN E. - Revue de Physique, 1962, 7, 137.
- (R14) " id. " - Ind. and Eng. Chem. Fundamentals,
1964, 3, 260.
- (R15) " id. " - Chem. Eng. Sci., 1966, 21, 113.
- (R16) " id. " - Studii si cercetari de energetica.
1961, vol 11, n° 1.
- (R17) RUCKENSTEIN E., SCHORR V. et SUCIU G. - Studii cercetari
fizica Akad. rep. populare Romine, 1959, 10, 235.
- (R18) RUETSCHI P. - Encyclopedia of Electrochemistry,
par C.A. HAMPEL - Reinhold Publishing corporation -
N.Y. - p.939.
- (S1) SCHÜGERL K., MERZ M. et FETTING F. - Chem. Eng. Sci.,
1961, 15, 39.
- (S2) SCARLETT B., BLOGG M.J. et FRESHWATER D.C. - Rheologica
Acta, 1965, 4, 197.
- (S3) SCHUSTER W.W. et KISLIAK P. - Chem. Eng. Progr.,
1952, 48, 455.
- (S4) SIMPSON H.C. et RODGER B.W. - Chem. Eng. Sci.,
1961, 16, 153.
- (S5) SOMASUNDARA RAO K., JAGANNADHA RAJU C. et VENKATA RAO C.-
Indian Journ. Technol., 1965, 3, 38.
- (T1) TEORANU I. - Int. Chem. Eng., 1963, 3, 239.

- (T2) TOBIAS C.W., EISENBERG M. et WILKE C.R. -
J. Electrochem. Soc., 1952, 99, 359 C.
- (T3) TODES O.M. - "Metodi i Protesa Khimiceskoi Tekhnology"
Izdatelstoo Akademii Nauk SSSR, 1965, p. 65.
- (T4) TODES O.M. et BONDAREVA A.K. - Khim. Nauka i Prom.
1957; 2, 223.
- (T5) TOOMEY R.D. et JOHNSTONE H.F. - Chem. Eng. Progr.
Symposium Series, 1953, 5, 49.
- (V1) VAN HEERDEN C., NOBEL A.P.P. et VAN KREVELEN D.W. -
Ind. Eng. Chem., 1953, 45, 1237.
- (V2) VERSCHOOR H. - Appl. Sci. Res., 1951, A 2, 155.
- (V3) VOLPICELLI G., MASSIMILLA L. et ZENZ F.A. - Chem. Eng.
Progr. Symposium Series, 1966, n° 67, vol 62, 42.
- (W1) WEN C.Y. et LEVA M. - A.I. Ch. E.Journal, 1956, 2, 482.
- (W2) WESSER U. et MARDUS G. - Chem. Ing. Techn. 1957, 29, 232.
- (W3) WILHELM R.H. et KWAUK M. - Chem. Eng. Progr., 1948, 44,
201.
- (Y1) YASUI G. et JOHANSON L.N. - A.I. Ch. E.Journal, 1958, 4,
445.
- (Z1) ZENZ F.A. et OTHMER D.F. - "Fluidization and Fluid.
Particle Systems". Reinhold Publishing Corporation.
New-York (1960).
- (Z2) ZIEGLER E.N. et BRAZELTON W.T. - Ind. and Eng. Chem.
Fundamentals , 1964, 3, 94.

- - - - -

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I - ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

1 - INTRODUCTION

2 - DYNAMIQUE DES LITS FLUIDISÉS

2-1 - Généralités

2-2 - Techniques expérimentales

2-3 - Critères d'évaluation de l'homogénéité

2-4 - La notion de stabilité des lits fluidisés

2-5 - La dynamique du lit homogène

2-6 - Conclusions.

3 - TRANSFERT DE MATIERE EN LIT FLUIDISÉ

3-1 - Les processus de transfert

3-2 - Transfert de matière en fluidisation liquide

3-3 - Principaux résultats de transfert de chaleur

3-4 - Conclusions.

4 - CONCLUSION.

CHAPITRE II - ETUDES ELECTRIQUES DU LIT FLUIDISÉ HOMOGÈNE

1 - GENERALITES

1-1 - Introduction

1-2 - Choix de la conductivité électrique

1-3 - Thème général de notre étude

2 - LES METHODES MISES EN JEU

2-1 - Conductance - Fluctuations de conductance

2-2 - Le coefficient de transfert de matière

2-3 - Mesures locales consécutives

2-4 - Conclusions.

3 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- 3-1 - Les électrodes
- 3-2 - Agent et matériaux de fluidisation
- 3-3 - L'appareil de fluidisation
- 3-4 - Mode opératoire

CHAPITRE III - ETUDE DE LA CONDUCTANCE ELECTRIQUE DU LIT

1 - INTRODUCTION

2 - CONDUCTANCE ELECTRIQUE DU LIT FLUIDISÉ

- 2-1 - Généralités
- 2-2 - Mesures sur sondes à deux électrodes
- 2-3 - Mesures sur sonde à quatre électrodes

3 - INTERPRETATION DES RESULTATS

- 3-1 - Travaux de VOLPICELLI et coll.
- 3-2 - Les fluctuations de densité
- 3-3 - Le modèle du mouvement oscillatoire

4 - CONCLUSIONS.

CHAPITRE IV - TRANSFERT DE MATIERE EN FLUIDISATION LIQUIDE

1 - EXPOSE DU PROBLEME

2 - BUT DE CETTE ETUDE

3 - ETUDE EXPERIMENTALE

- 3-1 - Les variables
- 3-2 - Transfert de matière dans le liquide seul
- 3-3 - Transfert en lit fluidisé. Influence de la vitesse du fluide
- 3-4 - Influence de la cote de la sonde
- 3-5 - Influence de la dimension des grains
- 3-6 - Influence de la concentration en solide

4 - DISCUSSION DES RESULTATS

- 4-1 - Observation importante
- 4-2 - Le maximum de transfert
- 4-3 - Discussion de l'influence des autres variables

5 - RELATIONS EMPIRIQUES DU TRANSFERT DE MATIERE

- 5-1 - Transfert dans le liquide seul
- 5-2 - Transfert dans le lit fluidisé
- 5-3 - Comparaison avec d'autres données
- 5-4 - Conclusions.

6 - CONCLUSION

CHAPITRE V - TRANSFERT DE MATIERE ET TURBULENCE DU LIT

1 - INTRODUCTION

2 - INFLUENCE DES PARTICULES SUR LE TRANSFERT

- 2-1 - Remarque préliminaire
- 2-2 - Vitesses du fluide et du solide
- 2-3 - Hypothèse de l'additivité des flux de matière
- 2-4 - Détermination du flux dû à la turbulence
- 2-5 - Résultats
- 2-6 - Conclusion.

3 - AGITATION DES GRAINS ET TRANSFERT DE MATIERE

- 3-1 - Les fluctuations de la concentration en grains
- 3-2 - Interprétation de l'effet du mouvement des particules
- 3-3 - Extension possible à l'interprétation d'autres phénomènes

4 - CONCLUSIONS.

CHAPITRE VI - APPLICATION ELECTROCHIMIQUE DES LITS FLUIDISES

1 - INTRODUCTION

2 - QUELQUES NOTIONS D'ELECTROLYSE

2-1 - Les processus irréversibles
d'électrodes

2-2 - Résistances au passage du courant
dans une cellule d'électrolyse

2-3 - Rendements des cellules d'élec-
trolyse

2-4 - Moyens classiques d'amélioration
des rendements

3 - EMPLOI DU LIT FLUIDISE EN ELECTROLYSE

3-1 - Utilisation de particules isolantes

3-2 - Utilisation de particules conduc-
trices

4 - DOMAINES D'APPLICATION

5 - CONCLUSION.

CONCLUSION

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

